



TITLE:

有機ガラスに於ける永続的ホール
バーニングのダイナミクスとその
フラクタルによる解釈(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

植村, 禎夫

CITATION:

植村, 禎夫. 有機ガラスに於ける永続的ホールバーニングのダイナミクスとそのフラクタルによる解釈. 京都大学, 1992, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1992-01-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3086402>

RIGHT:

2

主 論 文

有機ガラスに於ける
永続的ホールバーニングの
ダイナミクスと
そのフラクタルによる解釈

京都大学理学研究科物理学第一専攻

植村 禎 夫

1991年

目 次

第 1 章 序 論

- 1-1. アモルファスについて 3
- 1-2. 永続的ホールバーニングについて 5
- 1-3. フラクタルについて 6
- 1-4. 本論文の内容について 7

第 2 章 理 論

- 2-1. 4 光波混合の理論 8
 - (1) テトラディック演算子とリューヴィル空間
 - (2) 3 次の非線形分極
 - (3) 非線形応答関数と非線形感受率
- 2-2. 色素分子における非線形応答関数 17
 - (1) $G_o(\tau)$ と L_{μ} の行列要素の導出
 - (2) 回転波近似
- 2-3. ゲスト色素分子に関する平均 24
 - (1) 色素分子に関する平均
 - (2) 3 パルス・フォトンエコーとホールバーニング分光
- 2-4. 四点相関関数 30
- 2-5. T L S に関する平均
(アモルファスのフラクタル解釈による) 34

第 3 章 実験及び結果の考察

- 3-1. 試料 38
- 3-2. ホール幅の温度変化とフラクタル次元 39
- 3-3. ホール形の時間的变化とフラクタル次元 42
- 3-4. 永続的ホールバーニングの光メモリーへの応用 45

第 4 章 結 論 46

参考文献 48

謝 辞 51

第 1 章 序 論

1-1. アモルファスについて

アモルファスと結晶とでは極低温に於ける物理的な性質が大きく異なっている[1]。結晶の比熱は T^3 温度依存性 (Debyeの理論) を示すが、アモルファスの場合 T に比例し、しかも時間と共に増加する。また熱伝導率は、結晶では T^3 に、アモルファスでは T^2 に比例している。アモルファス中のフォノンの平均自由行程は、その分子配置がランダムな為に、結晶に比べて大幅に小さくなっている。この論文中で問題になっている線幅 (optical linewidth) も、結晶では T^7 に比例して急激に変化するのに対し、アモルファスでは T^α ($1 < \alpha < 2$) に比例している。表1に、色々な物理量についての比較を載せておいた[2]。

物 理 量	結 晶	アモルファス
比 熱	T^3	$c_1T + c_2T^3$ (大きい)
熱 伝 導 率	T^3	$\sim T$ (小さい)
音 速	T に 独 立	$\ln T$ (10-100倍)
誘 電 率	T に 独 立	$\ln T$ (10-100倍)
線 幅	T^7	$T \sim T^2$ (10-100倍)

表1、結晶とアモルファスに於ける色々な物理量の
温度依存性とその大小の比較[2]。

これらの物理的性質の違いを説明するために、Anderson らと Phillips は、独立に、「2 準位系 (T L S : two-level system)」モデルを提案した[3,4]。結晶は普通時間をかけてゆっくり成長させるが、アモルファスは一般に急激に冷却したりして作るため、システムはポテンシャルの本当の最小値ではなく、熱平衡状態に達するまでに極めて長い時間がかかる。結晶に於いて各々の分子は、熱平衡状態付近で速い振動をしているが、アモルファスでは、多くのポテンシャルの極小値の間をフェムト秒から秒そしてそれより長い時間かけて運動している。これを単純化したのが、二重井戸 (double potential)、または、2 準位系 (T L S) である (図 1)。T L S のエネルギー差や緩和レートは大変広く分布していて、比熱の 1 次の温度依存性やその時間的变化を説明することが出来る。

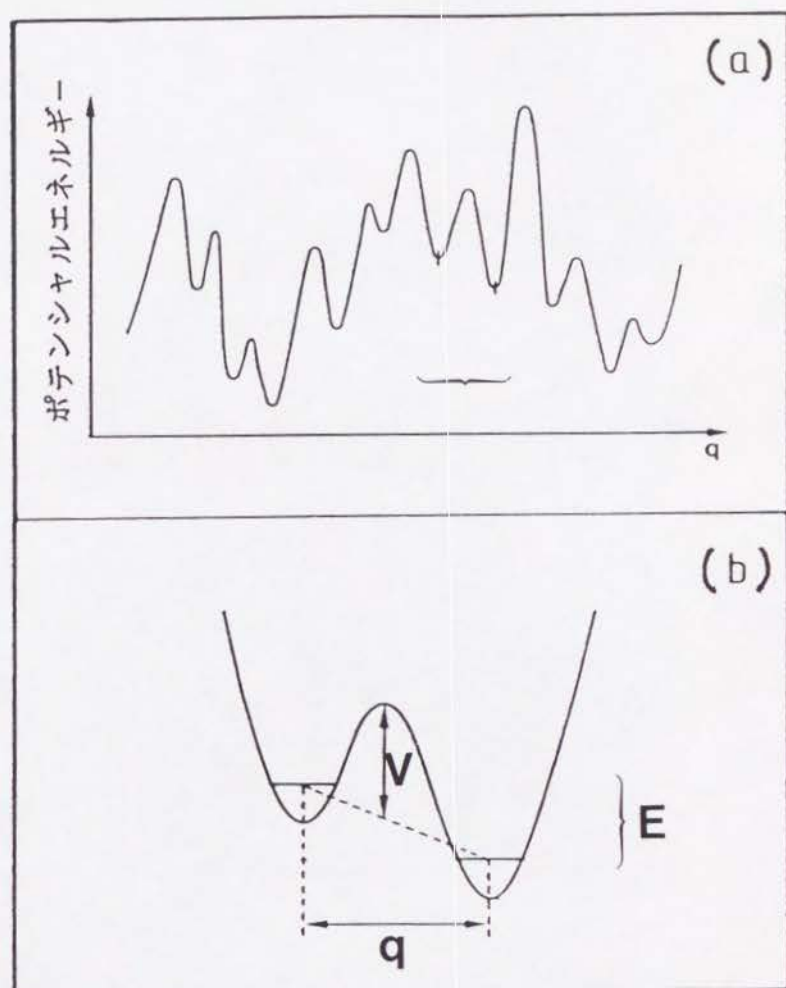


図 1. (a) アモルファス・ホスト分子の配位座標 q によるポテンシャル・エネルギーの変化の様子。
(b) その内の 2 つの極小を 1 つの TLS で表した。

1-2. 永続的ホールバーニングについて

有機ガラスなどのアモルファスの中に、色素分子をドーブして、極低温でホールバーニングの実験を行うと、そのホールは半永久的に保存される。この現象は、永続的ホールバーニング (PHB : Persistent Hole Burning) と呼ばれ、1974年に、ソ連の2つのグループによって発見された[5,6]。

このPHBのメカニズムは、アモルファスに於けるTLSの考えを導入して説明される[7,8]。図2に示したように、アモルファス中の色素分子の基底状態と励起状態は、TLSの影響を受けて、各々2重井戸になっている。縦軸はエネルギー、横軸は配位座標である。例えば、最初に左の基底状態にあったとする。レーザー照射によって励起状態に遷移した色素分子は、フォノンからエネルギーをもらって（または、出して）障壁をトンネル現象か山の上を越えて右に移ることが出来る。右の基底状態に落ちたときに、下の障壁が高ければ、色素分子の遷移周波数も変わっているので、元には戻れなくなり、そのため、元の遷移周波数に、ホールができることになる。これが、永続的ホールバーニング (non-photochemical な場合) の一般的な説明法である。

このTLSモデルに基づき、永続的ホールの形や幅の温度依存性について、数多くの理論的考察がなされている[2,8-14]。それらは主に、TLSのエネルギー差の分布の型や、色素分子とTLSの相互作用の型によって説明しようとしているが、しかし、本論文では、これらとは少し違った解釈を行った。

ホール幅は、一般に、ホールバーニング分光の他にも、色々なタイプのフォトンエコーの実験（2パルス・フォトンエコー、3パルス・フォトンエコー、インコヒーレント光フォトンエコー）から求めることが出来る[15-19]。しかし、ホールバーニング分光とフォトンエコーでは、検出に要する基本的な時間のオーダーが違うので、これらの実験の結果は、「スペクトル拡散」の影響を受けて大きく異なってくる[20-25]。

最近、このPHB現象は、将来の「波長多重超高密度光メモリー」として注目されるようになり、盛んに研究がなされている。

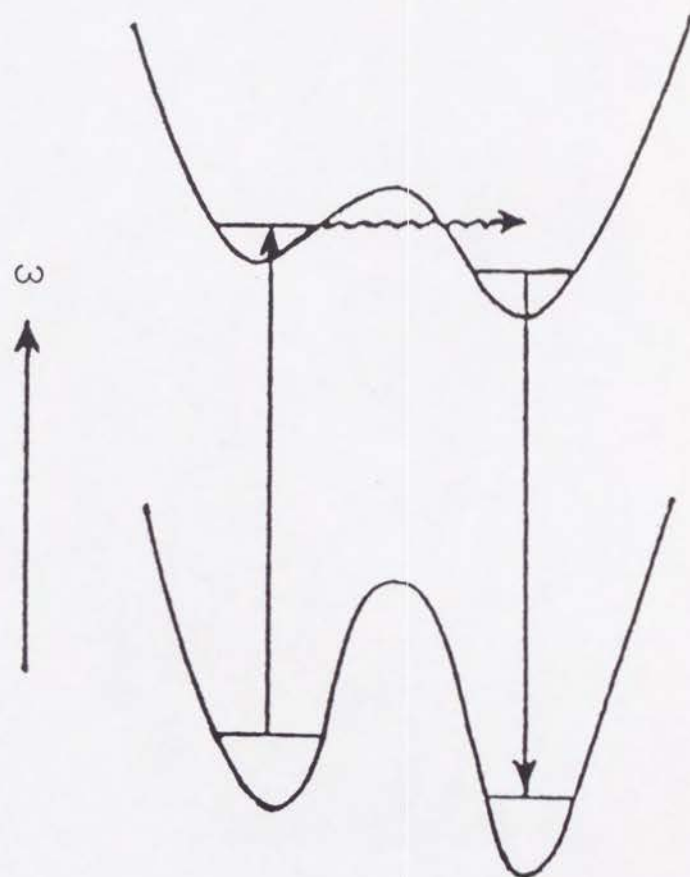


図 2 . 永続的ホールバーニングの生成のメカニズム。

1-3. フラクタルについて

「フラクタル」とは、“自己相似性”を有する図形で、この言葉は Mandelbrot によって初めて用いられた[26]。彼は、山並や雲、稲妻、川、海岸線、岩石の割れ目など、従来ランダムパターンとしてひとまとめにしてきた中にも、自己相似性を有するものが数多くあることを指摘している。フラクタルには、フラクタル次元 D が定義されていて、半径 r の球の中にある図形の個数 $N(r)$ は、スケール r を変えたときに、次のようなべき乗の形で変化する。

$$N(r) \propto r^D \quad (1-3-1)$$

このべき数 D がフラクタル次元である。スケールを r_0 から r にした時に、球の中の図形の個数が N_0 から N になったとするならば、即ち、スケールを r/r_0 倍にしたときに、球の中の図形の個数が N/N_0 倍になるならば、フラクタル次元 D は、次の様に書ける。

$$D = \frac{\ln(N/N_0)}{\ln(r/r_0)} \quad (1-3-2)$$

図3は、シェルピンスキー・ガスケット (Sierpinski gasket) と呼ばれているものである。最初大きな三角形を一辺の長さが $1/2$ の4つの三角形に分け、そのうちの3個についてさらにその三角形を4等分し・・・という風に、この操作を繰り返していったものである。(図3は6段階まで行なったものである。) この図形のフラクタル次元は、(1-3-2)式より、 $D = (\ln 3)/(\ln 2) = 1.585$ となる。

最近、有機ガラスの中のポリマーチェーンが、フラクタル構造をとっていると言われている[27-30]。また、Alexander と Orbach は、ガラスの中の振動を記述するために、フラクタル上の振動モード「フラクトン」を考察している[31]。

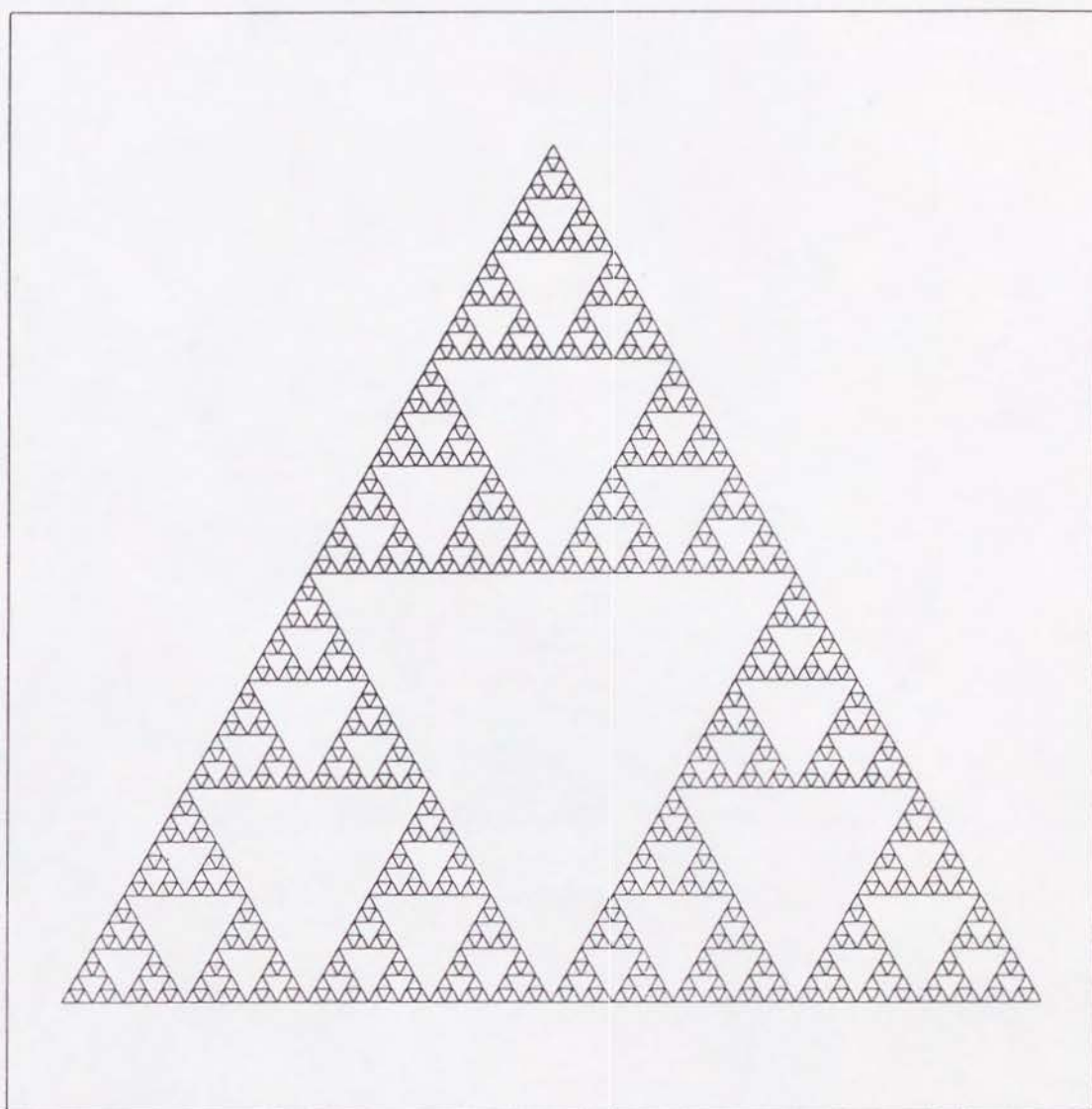


図 3 . シェルピンスキー・ガスケット (Sierpinski gasket) 。

この図は、6 段階まで行ったものである。

1-4. 本論文の内容について

ポリマーなどのアモルファスは、空間的にフラクタル構造をとっていると言われている。Lyo と Orbach は、均一に空間分布した T L S が、アモルファス・ホストのフラクトンと相互作用した時の、ホール幅の温度依存性を導き出している [32]。

しかし、T L S はポリマー鎖に付随していると思われるので、T L S の空間分布もフラクタル的であると考えられる。それ故、本論文では、ポリマーホスト中の T L S が、フラクタル状に空間分布し、フォノンと相互作用していると仮定した。ゲスト色素分子がこれらの T L S と双極子-双極子相互作用をしているとして、3パルス・フォトンエコー減衰曲線関数が非指数関数的になり、また、そのフーリエ変換であるホール形も非ローレンツ型となる事を導いた。そのホール幅 (FWHM) は、ある温度ベキ依存性を示す。フォトンエコー減衰曲線やホール形やホール幅の温度依存性は、各々、フラクタル次元に依存している。

永続的ホールバーニングのダイナミクスが、ホストの T L S によって決まるならば、ポリマー・P V A (polyvinyl alcohol) ガラスと、モノマー・E t O H (ethanol) ガラスとでは、違いが出るはずである。ゲスト色素分子に H I T C (1,3,3,1',3',3'- hexamethyl -2,2'-indotricarbocyanine iodide) を用いて、非指数関数的なフォトンエコー減衰曲線や非ローレンツ型ホール形の観測を行った。そして、上の理論を適用し、その結果、H I T C / P V A のフラクタル次元 D が 2.1 ~ 2.3、H I T C / E t O H のフラクタル次元 D が 2.7 となることを導き出した。これらのフラクタル次元の違いは、ホストの重合度の違いによって説明でき、それは、2つのサンプルに於ける均一幅や不均一幅の大小にも関係している。また、ホール幅が高温でベキ温度依存性からずれてくるのは、フラクタル特有な振動モード「フラクトン」モードが活性化されるためであると考えられる。

最後に、将来の「波長多重超高密度光メモリー」への応用の可能性についても考察した。

第 2 章 理 論

2 - 1 . 4 光波混合の理論

4 光波混合 (four wave mixing) は、現在、非線形光学現象を研究する上で大変重要な役割を果たしている。一般的な 4 光波混合過程では、3 つのレーザー光 (波数: k_1, k_2, k_3 , それぞれに対して周波数: $\omega_1, \omega_2, \omega_3$) を入射して 1 つのコヒーレントなシグナル光 (波数: k_s , 周波数: ω_s) を観測する。ここで、

$$k_s = \pm k_1 \pm k_2 \pm k_3, \quad \omega_s = \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 \quad (2-1-1)$$

であり、符号の違いによって 4 光波混合過程を色々な型に分けることが出来る。例えば、第 3 高調波発生 (THG) では $\omega_s = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ 、CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) では $\omega_s = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ ($\omega_1 > \omega_2$)、また、フォトンエコーでは $\omega_s = -\omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ 、ホールバーニング分光では $\omega_s = -\omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ となっている。

(1) テトラディック演算子とリューヴィル空間

外場と相互作用をしている非線形物質を考えよう。系の全ハミルトニアンを次のように書く。

$$H = H_0 + H_{int} \quad (2-1-2)$$

ここで、 H_0 は外場が無い時の物質系のハミルトニアンで、 H_{int} は外場と物質系との相互作用を表すハミルトニアンである。システムは密度演算子 ρ によって決定され、それは次のリューヴィル (Liouville) 方程式によって時間発展する。 $\hbar=1$ とすれば、

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= -i [H, \rho] \\ &= -i [H_0, \rho] - i [H_{int}, \rho] \end{aligned} \quad (2-1-3)$$

ここで、テトラディック (tetradic) 演算子を導入する。 H に対応したテトラディック演算子 L は、普通のダイアディック (dyadic) 演算子 A に次のように作用する。

$$L A = [H, A] = H A - A H \quad (2-1-4a)$$

$$(L A)_{kl} = \sum_{m,n} L_{kl,mn} A_{mn} \quad (2-1-4b)$$

$$= \sum_{m,n} [H_{km} A_{ml} - A_{kn} H_{nl}] \quad (2-1-4c)$$

$$L_{kl,mn} = H_{km} \delta_{ln} - H_{nl} \delta_{km} \quad (2-1-4d)$$

(2-1-3)式をテトラディック演算子で記述すれば、

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= -i L \rho \\ &= -i L_0 \rho - i L_{int} \rho \end{aligned} \quad (2-1-5)$$

ここで、 L_0 と L_{int} は、それぞれ H_0 と H_{int} に対応したテトラディック演算子である。

$$L_0 A = [H_0, A] \quad (2-1-6)$$

$$L_{int} A = [H_{int}, A] \quad (2-1-7)$$

ここで、普通のダイアディック演算子 A に対してケットベクトル $|A\rangle$ とブラベクトル $\langle A|$ を定義すれば、それらは量子力学に於けるヒルベルト空間に類似したリューヴィル空間 (Liouville space) を構成する。リューヴィル空間に於ける内積を次の様に定める。

$$\langle A | B \rangle = \text{Tr} [A^+ B] = \sum_{k,l} (A^+)_{lk} B_{kl} \quad (2-1-8a)$$

$$= \sum_{k,l} A_{kl}^* B_{kl} = \sum_J A_J^* B_J \quad (2-1-8b)$$

但し、 A と B はダイアディック演算子であり、添え字 J は (k,l) 全ての組合せをとっている。2つの添え字 k,l をひとまとまりに考えれば、形式的には普通の内積と同じである。さらに、テトラディック演算子 L の行列要素も次の様に書ける。

$$\langle A | L | B \rangle = \text{Tr} [A^+ L B] \quad (2-1-9)$$

これらを用いれば、普通の量子力学の時と同じ計算法が使える。

(2) 3 次の非線形分極

電気双極子演算子 μ の期待値 $P(r, t)$ は、上の記述法を用いて次のように与えられる。

$$\begin{aligned} P(r, t) &= \text{Tr} [\mu \rho(t)] \\ &= \langle \mu^+ | \rho(t) \rangle \end{aligned} \quad (2-1-10)$$

これを計算するために、まず、 $t = -\infty$ において電場がなく、熱平衡状態にあると仮定する。

$$\rho(-\infty) = \exp(-\beta H_0) / \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \quad (2-1-11)$$

ここで、 $\beta = (kT)^{-1}$ 、 k はボルツマン定数、 T は温度である。密度演算子 $\rho(t)$ を時間発展演算子 $U(t_1, t_2)$ を用いて次のように書き表すことにする。

$$| \rho(t) \rangle = U(t, -\infty) | \rho(-\infty) \rangle \quad (2-1-12)$$

(2-1-5)式から、ダイソン級数を求めたのと同じ方法によって次の式を導くことが出来る[33]。

$$\begin{aligned} U(t, -\infty) &= 1 - i \int_{-\infty}^t dt_1 G_0(t-t_1) L_{int}(t_1) \\ &\quad + (-i)^2 \int_{-\infty}^t dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 G_0(t-t_2) L_{int}(t_2) \\ &\quad \times G_0(t_2-t_1) L_{int}(t_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (-i)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 G_0(t-t_3) L_{int}(t_3) \\
& \quad \times G_0(t_3-t_2) L_{int}(t_2) G_0(t_2-t_1) L_{int}(t_1) \\
& + \dots
\end{aligned} \tag{2-1-13}$$

但し、 $G_0(t) = \exp(-iL_0 t)$ である。(2-1-10)式と(2-1-12)式と(2-1-13)式より、分極の3次の項だけを書き表すと、

$$\begin{aligned}
P(r, t) &= (-i)^3 \int_{-\infty}^t dt_3 \int_{-\infty}^{t_3} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_1 \ll \mu^+ | G_0(t-t_3) L_{int}(t_3) \\
& \quad \times G_0(t_3-t_2) L_{int}(t_2) G_0(t_2-t_1) L_{int}(t_1) | \rho(-\infty) \gg
\end{aligned} \tag{2-1-14}$$

ここで、 $\tau_1 = t_2 - t_1$, $\tau_2 = t_3 - t_2$, $\tau_3 = t - t_3$ とおくと、

$$\begin{aligned}
P(r, t) &= (-i)^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 \ll \mu^+ | G_0(\tau_3) L_{int}(t-\tau_3) \\
& \quad \times G_0(\tau_2) L_{int}(t-\tau_2-\tau_3) G_0(\tau_1) L_{int}(t-\tau_1-\tau_2-\tau_3) \\
& \quad \times | \rho(-\infty) \gg
\end{aligned} \tag{2-1-15}$$

(3) 非線形応答関数と非線形感受率

1つの吸収体（電気双極子演算子： μ ）が、外部電場 $E(r, t)$ と電気双極子相互作用をしていると仮定すると、相互作用のハミルトニアンは、

$$H_{int} = -E(r, t)\mu \quad (2-1-16)$$

と表せる。また、双極子演算子 μ に対するテトラディック演算子を L_μ と書くことにすると、ダイアディック演算子 A に次の様に作用する。

$$L_\mu A = [\mu, A] \quad (2-1-17)$$

また、(2-1-16)式より、

$$L_{int} = -E(r, t)L_\mu \quad (2-1-18)$$

ここでは、サンプルに3つのレーザー光を照射している場合を考えているので、外部電場は次の様に書き表せる。

$$E(r, t) = \sum_{j=1}^3 [E_j^+(t) \exp(ik_j \cdot r - i\omega_j t) + \text{c.c.}] \quad (2-1-19a)$$

$$[E_j^+(t)]^* = E_j^-(t) \quad (2-1-19b)$$

分極 $P(r, t)$ の波数 k_s 、周波数 ω_s には、四光波混合の場合 3^3 通りの組合せがある。

$$P(r, t) = \sum_{k_s, \omega_s} \bar{P}(t) \exp(ik_s \cdot r - i\omega_s t) \quad (2-1-20a)$$

$$k_s = \pm k_u \pm k_v \pm k_w, \quad \omega_s = \pm \omega_u \pm \omega_v \pm \omega_w \quad (2-1-20b)$$

時刻 t_1, t_2, t_3, t の順序と E_u, E_v, E_w の関係は図4の様になっている。 u, v, w は、それぞれ、1, 2, 3の数字のいずれかをとっている。

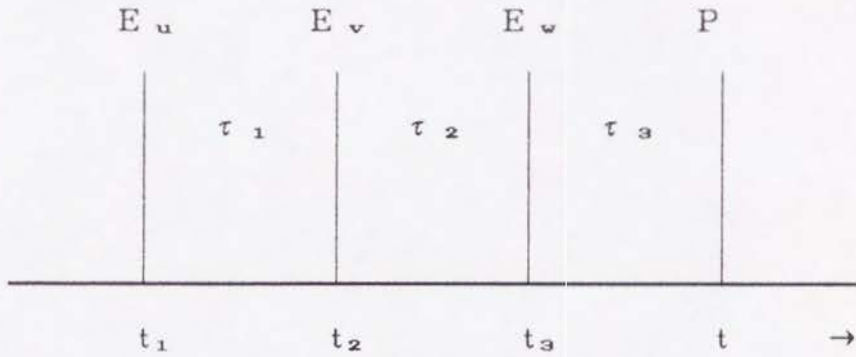


図4. 四光波混合の時間順序

(2-1-15)式より、

$$\begin{aligned} \bar{P}(t) = & \sum_{u,v,w=1,2,3} i^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \\ & \times \exp [i(\pm \omega_u \pm \omega_v \pm \omega_w)\tau_3 + i(\pm \omega_u \pm \omega_v)\tau_2 \pm i\omega_u\tau_1] \\ & \times E_w^\pm(t-\tau_3) E_v^\pm(t-\tau_2-\tau_3) E_u^\pm(t-\tau_1-\tau_2-\tau_3) \end{aligned} \quad (2-1-21a)$$

$$\begin{aligned} & R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \\ & = \langle\langle \mu^+ | G_0(\tau_3) L_\mu G_0(\tau_2) L_\mu G_0(\tau_1) L_\mu | \rho(-\infty) \rangle\rangle \end{aligned} \quad (2-1-21b)$$

ここで、 k 、 ω 、 E に付いた \pm は、添え字 u 、 v 、 w 各々について同じ符号をとるとする。 $R(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$ は「非線形応答関数」と呼ばれ[34]、ミクロな情報を全て含んでいる。

例として、レーザーが単色光で電場の大きさが時間に依存しない場合を考えよう。即ち、

$$E_u(t) = E_u, \quad E_v(t) = E_v, \quad E_w(t) = E_w \quad (2-1-22)$$

ここで、 E_u 、 E_v 、 E_w は定数である。これを、(2-1-21a)式に代入すると、

$$\begin{aligned} \overline{P}(t) = & \sum_{u,v,w=1,2,3} \overline{R}(\pm \omega_u \pm \omega_v \pm \omega_w, \pm \omega_u \pm \omega_v, \pm \omega_u) \\ & \times E_u^{\pm} E_v^{\pm} E_w^{\pm} \end{aligned} \quad (2-1-23a)$$

$$\begin{aligned} & \overline{R}(\pm \omega_u \pm \omega_v \pm \omega_w, \pm \omega_u \pm \omega_v, \pm \omega_u) \\ = & i^3 \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \\ & \times \exp[i(\pm \omega_u \pm \omega_v \pm \omega_w)\tau_3 + i(\pm \omega_u \pm \omega_v)\tau_2 \pm i\omega_u\tau_1] \end{aligned} \quad (2-1-23b)$$

ここで、 $G_o(t)$ のフーリエ変換を導入すれば、

$$\overline{G}_o(\omega) = i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} G_o(t) \quad (2-1-24)$$

(2-1-23b)式は、さらに(2-1-21b)式を使って次の様に変形できる。

$$\begin{aligned} & \overline{R}(\pm \omega_u \pm \omega_v \pm \omega_w, \pm \omega_u \pm \omega_v, \pm \omega_u) \\ = & \langle \mu^+ | \overline{G}_o(\pm \omega_u \pm \omega_v \pm \omega_w) L_\mu \\ & \times \overline{G}_o(\pm \omega_u \pm \omega_v) L_\mu \overline{G}_o(\pm \omega_u) L_\mu | \rho(-\infty) \rangle \end{aligned} \quad (2-1-25)$$

(2-1-23a)式より、例えば、 $\omega_s = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ に対する3次の「非線形感受率」 $\chi^{(3)}$ は、次の様に、周波数表示した非線形応答関数によって表現することができる。

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \\ = \sum_{P(1,2,3)} \bar{R}(\omega_u + \omega_v + \omega_w, \omega_u + \omega_v, \omega_u) \end{aligned} \quad (2-1-26)$$

右辺に於いて、添え字 (u, v, w) は、 $(1, 2, 3)$ の全ての順列について和をとるものとする。同様に、一般的な k 次の非線形感受率も次のようにして求められる。

$$\begin{aligned} \chi^{(k)} = \sum_{P(1,2,\dots,k)} \bar{R}(\omega_u + \omega_v + \dots + \omega_w, \\ \dots, \omega_u + \omega_v, \omega_u) \end{aligned} \quad (2-1-27a)$$

$$\begin{aligned} \bar{R}(\omega_u + \omega_v + \dots + \omega_w, \dots, \omega_u + \omega_v, \omega_u) \\ = \langle\langle \mu^+ | G(\omega_u + \omega_v + \dots + \omega_w) L_\mu \\ \dots G(\omega_u + \omega_v) L_\mu G(\omega_u) L_\mu | \rho(-\omega) \rangle\rangle \end{aligned} \quad (2-1-27b)$$

2-2. 色素分子における非線形応答関数

アモルファス中の色素分子を扱うために図5のようなボトルネック準位を持った2準位系を考えよう。実験は極低温で行うので、最初に色素分子は基底状態にある。

$$\rho(-\infty) = |a\rangle\langle a| = |aa\rangle \quad (2-2-1)$$

レーザーの照射によってa, b間の遷移が起こる。 γ_{ba} , γ_{bc} , γ_{ca} は、各々、bからa、bからc、cからaへの緩和レートである。

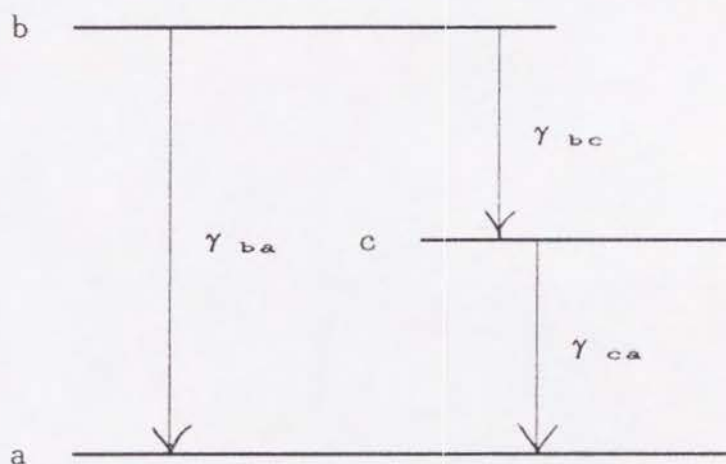


図5. エネルギー準位と緩和

ここで、外部電場のないときのハミルトニアン H_0 の固有関数を、 $|a\rangle$, $|b\rangle$ とすると、それを用いてリューヴィル空間の基底ベクトル $|aa\rangle$, $|bb\rangle$, $|ba\rangle$, $|ab\rangle$ を構成することが出来る。これらの間には、次の様な直交関係と完全性が成り立っている。

$$\begin{aligned} \langle\alpha\beta|\gamma\delta\rangle &= \text{Tr} [(|a\rangle\langle b|) + (|c\rangle\langle a|)] \\ &= \langle a|c\rangle\langle b|a\rangle = \delta_{ac}\delta_{ba} \end{aligned} \quad (2-2-2a)$$

$$\sum_{\alpha, \beta=a, b} | \alpha\beta \rangle \langle \alpha\beta | = I \quad (\text{単位演算子}) \quad (2-2-2b)$$

(1) $G_o(\tau)$ と L_o の行列要素の導出

電場のない時のハミルトニアン H_o を、次のように仮定する。

$$H_o = \sum_{\alpha=a,b} | \alpha \rangle [\epsilon_{\alpha} + \Delta \omega_{\alpha}(t) - (i/2) \gamma_{\alpha}] \langle \alpha | \quad (2-2-3)$$

ここで、 ϵ_{α} 、 $\Delta \omega_{\alpha}(t)$ 、 γ_{α} は、それぞれ、 α 準位のエネルギー固有値、周波数揺動、ポピュレーション緩和である。図5のような色素分子の場合、

$$\gamma_a = 0, \quad \gamma_b = \gamma_{ba} + \gamma_{bc} \quad (2-2-4)$$

となる。アモルファス中の色素分子の場合、極低温では、T L S 以外からの寄与による位相緩和は無視できる。 H_o に対応するリューヴィル演算子を L_o とすると、 H_o は非エルミート演算子なので、 L_o はケットベクトル $| \alpha \beta \rangle$ に次の様に作用する。

$$L_o | \alpha \beta \rangle = H_o | \alpha \rangle \langle \beta | - | \alpha \rangle \langle \beta | H_o^+ \quad (2-2-5)$$

時刻 t_1 から t_2 までの時間間隔を τ_1 とすれば、 $G_o(\tau_1)$ は、次の式から求められる。

$$G_o(\tau_1) = \exp \left[-i \int_{t_1}^{t_2} L_o dt \right] \quad (2-2-6)$$

$G_o(\tau_1)$ の対角要素は、(2-2-3) ~ (2-2-6) 式を使って次の様に求められる。

$$\langle \langle ba | G_o(\tau_1) | ba \rangle \rangle$$

$$= \exp \left[-i \omega_{ba} \tau_1 - i \int_{t_1}^{t_2} \Delta \omega(t') dt' - \gamma_b \tau_1 / 2 \right] \quad (2-2-7a)$$

$$\langle \langle ab | G_o(\tau_1) | ab \rangle \rangle$$

$$= \exp \left[i \omega_{ba} \tau_1 + i \int_{t_1}^{t_2} \Delta \omega(t') dt' - \gamma_b \tau_1 / 2 \right] \quad (2-2-7b)$$

$$\langle\langle aa | G_0(\tau_1) | aa \rangle\rangle = 1 \quad (2-2-7c)$$

$$\langle\langle bb | G_0(\tau_1) | bb \rangle\rangle = \exp[-\gamma_b \tau_1] \quad (2-2-7d)$$

但し、 $\omega_{ba} = \epsilon_b - \epsilon_a$, $\Delta\omega(t) = \Delta\omega_b(t) - \Delta\omega_a(t)$ と置いた。ポピュレーション緩和の影響が非対角要素に出て来るが、レート方程式からそれを求めることができる。

$$\begin{aligned} \langle\langle aa | G_0(\tau_1) | bb \rangle\rangle \\ = \phi_a \{1 - \exp[-\gamma_b \tau_1]\} + \phi_c \{1 - \exp[-\gamma_{ca} \tau_1]\} \end{aligned} \quad (2-2-7e)$$

$$\langle\langle bb | G_0(\tau_1) | aa \rangle\rangle = 0 \quad (2-2-7f)$$

但し、 $\phi_a = \gamma_{ba}/\gamma_b$, $\phi_c = \gamma_{bc}/\gamma_b$, $\phi_a + \phi_c = 1$ である。

次に L_μ の行列要素を求めよう。電気双極子演算子 μ は、次の様に書き表せる。

$$\mu = \mu_{ab} |a\rangle\langle b| + \mu_{ba} |b\rangle\langle a| \quad (2-2-8)$$

この式から、 L_μ の要素は次の様になる。

$$\langle\langle \alpha\beta | L_\mu | \gamma\delta \rangle\rangle = \mu_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} - \mu_{\delta\beta} \delta_{\alpha\gamma} \quad (2-2-9)$$

但し、 $\mu_{\alpha\alpha} = 0$ である。第1項は μ を $| \gamma \rangle \langle \delta |$ の左から、第2項は右から作用したものである。例えば、

$$\langle\langle ab | L_\mu | ab \rangle\rangle = 0, \quad \langle\langle ab | L_\mu | ba \rangle\rangle = 0 \quad (2-2-9a)$$

$$\langle\langle aa | L_{\mu} | ba \rangle\rangle = \langle\langle ab | L_{\mu} | bb \rangle\rangle = \mu_{ab} \quad (2-2-9b)$$

$$\langle\langle ba | L_{\mu} | aa \rangle\rangle = \langle\langle bb | L_{\mu} | ab \rangle\rangle = \mu_{ba} \quad (2-2-9c)$$

$$\langle\langle aa | L_{\mu} | ab \rangle\rangle = \langle\langle ba | L_{\mu} | bb \rangle\rangle = -\mu_{ba} \quad (2-2-9d)$$

$$\langle\langle ab | L_{\mu} | aa \rangle\rangle = \langle\langle bb | L_{\mu} | ba \rangle\rangle = -\mu_{ab} \quad (2-2-9e)$$

(2) 回転波近似

ここでは、フォトンエコーやホールバーニングを取り扱うので、散乱波の波数 k_s と周波数 ω_s が次の形で表される4光波混合過程を考える。

$$k_s = -k_1 + k_2 + k_3, \quad \omega_s = -\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \quad (2-2-10)$$

(2-1-21a)より、電場の並び方は次の様になっている。

$$E_1^-(t-\tau_1-\tau_2-\tau_3) E_2^+(t-\tau_2-\tau_3) E_3^+(t-\tau_3) \quad (2-2-11)$$

フォトンエコーやホールバーニングの場合、3つのレーザー光の周波数はほとんど同じで、しかも、色素分子の遷移周波数にほぼ共鳴している ($\omega_{ba} \doteq \omega_1 \doteq \omega_2 \doteq \omega_3 \doteq \omega$)。 (2-1-21a)式に於いて、指数関数の部分は $\exp[i(\omega\tau_3 - \omega\tau_1)]$ となるから、積分の寄与が大きくなるのは、(2-2-7a,b)式より、 $R(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$ の中に $\langle\langle ba | G_o(\tau_3) | ba \rangle\rangle$ と $\langle\langle ab | G_o(\tau_1) | ab \rangle\rangle$ の項が入ってきた時である(回転波近似)。よって、時間発展の順路としては、図6(a)に示した2通りが考えられる。(b)は、その2つの順路をダブル・ダイアグラムで表したものである[35]。

非線形応答関数は、(2-1-21b)より、次のようなリユーヴィル空間上の行列要素として表される。

$$\begin{aligned} R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) &= -\mu_{ab} \langle\langle ba | G_o(\tau_3) | ba \rangle\rangle \\ &\quad \times \langle\langle ba | L_\mu \sum_{\alpha=a,b} | \alpha\alpha \rangle\rangle \langle\langle \alpha\alpha | G_o(\tau_2) \sum_{\alpha=a,b} | \alpha\alpha \rangle\rangle \\ &\quad \times \langle\langle \alpha\alpha | L_\mu | ab \rangle\rangle \langle\langle ab | G_o(\tau_1) | ab \rangle\rangle \langle\langle ab | L_\mu | aa \rangle\rangle \end{aligned} \quad (2-2-12)$$

(a) リューヴィル空間での動き

L_μ G_0 L_μ G_0 L_μ G_0
 $aa \dashrightarrow ab \dashrightarrow \dots \dashrightarrow aa, bb \dashrightarrow \dots \dashrightarrow ba \dashrightarrow$

$aa \rightarrow$	$ab \rightarrow$	aa	ab	aa
	\downarrow	\downarrow		
ba	$bb \rightarrow$	ba	bb	
aa	ab	aa	ab	

(b) ダブル・ダイアグラム

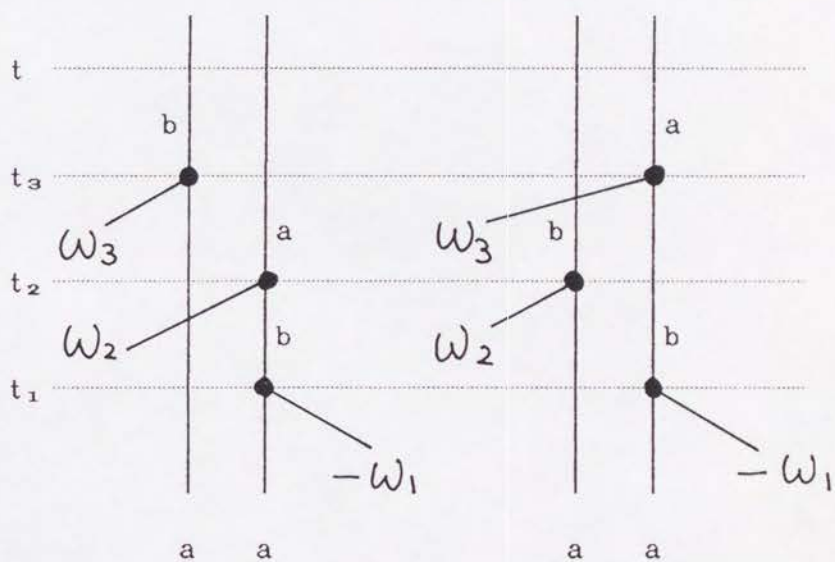


図 6、時間発展の色々な表し方

(2-2-7)式と(2-2-9)式から G_0 , L_μ の行列要素を代入すれば、

$$\begin{aligned}
 R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) &= \mu_{ab} \exp \left[-i\omega_{ba}\tau_3 - i \int_{\tau_3}^t \Delta\omega(t') dt' - \gamma_{ba}\tau_3 / 2 \right] \\
 &\quad \times \mu_{ba}^2 [1 + \exp[-\gamma_{ba}\tau_2]] \\
 &\quad - \phi_a \{1 - \exp[-\gamma_{ba}\tau_2]\} + \phi_c \{1 - \exp[-\gamma_{ca}\tau_2]\}] \\
 &\quad \times \exp \left[i\omega_{ba}\tau_1 + i \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta\omega(t') dt' - \gamma_{ba}\tau_1 / 2 \right] \times \mu_{ab} \\
 &= \mu^4 \exp \left[i\omega_{ab}(\tau_1 - \tau_3) - \gamma_{ba}(\tau_1 + \tau_3) / 2 \right] \\
 &\quad \times A(\tau_2) C(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \tag{2-2-13}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A(\tau_2) &= 2 \exp(-\gamma_{ba}\tau_2) \\
 &\quad + \phi_c [\exp(-\gamma_{ca}\tau_2) - \exp(-\gamma_{ba}\tau_2)] \tag{2-2-14}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C(\tau_3, \tau_2, \tau_1) &= \exp \left(-i \int_{\tau_2 + \tau_1}^{\tau_3 + \tau_2 + \tau_1} \Delta\omega(t') dt' + i \int_0^{\tau_1} \Delta\omega(t') dt' \right) \\
 &\tag{2-2-15}
 \end{aligned}$$

ここで、 $\mu^4 = \mu_{ba}^2 \mu_{ab}^2$ とした。

2-3. ゲスト色素分子に関する平均

前節までの結果は色素分子一個についての分極なので、色素分子全体について平均しなければならない。巨視的分極 $P_{\text{TOTAL}}(r, t)$ は単位体積中の電気双極子の和で表される。

$$P_{\text{TOTAL}}(r, t) = \rho \langle P(r_1, t) \rangle_1 \quad (2-3-1)$$

ここで、 $\langle \rangle_1$ はゲスト色素分子に関する平均であり、 ρ は単位体積中の色素分子の個数である。また、フォトンエコーやホールバーニングに於ける色素分子1個の分極 $P(r_1, t)$ は、前節より次の様に表される。

$$P(r_1, t) = \bar{P}_1(t) \exp[i(k_s \cdot r_1 - \omega_s t)] \quad (2-3-2)$$

$$k_s = -k_1 + k_2 + k_3, \quad \omega_s = -\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \quad (2-3-3)$$

$$\begin{aligned} \bar{P}_1(t) = & i \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 R_1(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \\ & \times \exp[i(-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)\tau_3 + i(-\omega_1 + \omega_2)\tau_2 - i\omega_1\tau_1] \\ & \times E_1^-(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) E_2^+(t - \tau_3 - \tau_2) E_3^+(t - \tau_3) \end{aligned} \quad (2-3-4)$$

$$\begin{aligned} R_1(\tau_3, \tau_2, \tau_1) = & \mu_1^4 \exp[i\omega_{ab}(\tau_1 - \tau_3) - \gamma_b(\tau_1 + \tau_3)/2] \\ & \times A(\tau_2) C_1(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \end{aligned} \quad (2-3-5)$$

$$\begin{aligned} A(\tau_2) = & 2 \exp(-\gamma_b \tau_2) \\ & + \phi_c [\exp(-\gamma_{ca} \tau_2) - \exp(-\gamma_b \tau_2)] \end{aligned} \quad (2-3-6)$$

$$C_i(\tau_3, \tau_2, \tau_1)$$

$$= \exp \left(-i \int_{\tau_2+\tau_1}^{\tau_3+\tau_2+\tau_1} \Delta \omega_i(t') dt' + i \int_0^{\tau_1} \Delta \omega_i(t') dt' \right) \quad (2-3-7)$$

ここでは、各々の色素分子を区別するために添え字 i を付けてある。

(1) 色素分子に関する平均

① 平均する体積をレーザーの波長より十分小さい領域を選べば、平均の中の位相の項は外に出せる。

$$\begin{aligned} \langle \bar{P}_i(\mathbf{k}_s, t) \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_i) \rangle_i \\ = \exp(i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}) \langle \bar{P}_i(\mathbf{k}_s, t) \rangle_i \end{aligned} \quad (2-3-8)$$

$$\begin{aligned} \bar{P}(t) &= \langle \bar{P}_i(t) \rangle_i \\ &= i \int_0^\infty d\tau_3 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 \langle R_i(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \rangle_i \\ &\quad \times \exp [i(-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)\tau_3 + i(-\omega_1 + \omega_2)\tau_2 - i\omega_1\tau_1] \\ &\quad \times E_1^-(t - \tau_3 - \tau_2 - \tau_1) E_2^+(t - \tau_3 - \tau_2) E_3^+(t - \tau_3) \end{aligned} \quad (2-3-9)$$

② 色素分子の双極子モーメントのランダムな電場方向成分は、他のランダム変数とは独立であるから分けて平均し、 $\langle \mu_i^4 \rangle_i$ を μ^4 と書き直すことにする。

$$R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) = \langle R_i(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \rangle_i$$

$$= \mu^4 \exp [i \omega_{ab} (\tau_1 - \tau_3) - \gamma_b (\tau_1 + \tau_3) / 2] \\ \times A(\tau_2) \langle C_i(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \rangle_i \quad (2-3-10)$$

③最後に、遷移周波数の不均一広がりについて平均する。

$\Delta \omega_i(t) = \Delta_i + \Delta_i(t)$ と2つの部分に分ける。 Δ_i は、測定時間のオーダーに比べて長い時間で変化する部分で、不均一幅に寄与する。 $\Delta_i(t)$ は、測定時間のオーダーより短い時間で変化する部分で、スペクトル拡散を引き起こす。 Δ_i と $\Delta_i(t)$ には相関がないと考えられるので、それぞれ別々に平均できる。

$$R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \\ = \mu^4 \langle \exp [i (\omega_{ab} + \Delta_i) (\tau_1 - \tau_3)] \rangle_i \\ \times \exp [-\gamma_b (\tau_1 + \tau_3) / 2] A(\tau_2) C(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \quad (2-3-11)$$

$$C(\tau_3, \tau_2, \tau_1) = \langle C_i(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \rangle_i \quad (2-3-12)$$

$$C_i(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \\ = \exp \left(-i \int_{\tau_2 + \tau_1}^{\tau_3 + \tau_2 + \tau_1} \Delta_i(t') dt' + i \int_0^{\tau_1} \Delta_i(t') dt' \right) \quad (2-3-13)$$

アモルファス中の色素分子の場合、吸収スペクトルは普通大変広いので、レーザー波長付近では一定の密度 ρ_s で分布していると考えられる。不均一幅 Δ_i についての平均を行うと、次の様に δ 関数で近似することが出来る。

$$R(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \\ = \mu^4 \rho_s \exp(-\gamma_b \tau_1) A(\tau_2) C(\tau_3, \tau_2, \tau_1) \delta(\tau_3 - \tau_1) \quad (2-3-14)$$

これを(2-3-9)式に代入して τ_3 で積分すると、分極 $\overline{P}(t)$ は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \overline{P}(t) &= \langle \overline{P}_1(t) \rangle_1 \\
 &= i \rho_s \mu^4 \int_0^\infty d\tau_2 \int_0^\infty d\tau_1 \exp(-\gamma_b \tau_1) A(\tau_2) C(\tau_1, \tau_2, \tau_1) \\
 &\quad \times \exp[i(-2\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)\tau_1 + i(-\omega_1 + \omega_2)\tau_2] \\
 &\quad \times E_1^-(t - 2\tau_1 - \tau_2) E_2^+(t - \tau_1 - \tau_2) E_3^+(t - \tau_1)
 \end{aligned}
 \tag{2-3-15}$$

(2) 3パルス・フォトンエコーとホールバーニング分光

3パルス・フォトンエコーの場合、 $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ である。また、3つの時刻 $t - 2\tau - T_w$, $t - \tau - T_w$, $t - \tau$ にパルスが入射する時には、電場は次の様に置ける。

$$\begin{aligned}
 E_1^-(t') &= E_1^* \delta[t' - (t - 2\tau - T_w)] \\
 E_2^+(t') &= E_1 \delta[t' - (t - \tau - T_w)] \\
 E_3^+(t') &= E_3 \delta[t' - (t - \tau)]
 \end{aligned}
 \tag{2-3-16}$$

これを(2-3-15)式に代入して、積分を実行すれば、3パルス・フォトンエコーの非線形分極は次の様に求まる。

$$\begin{aligned}
 \overline{P}_{3PE}(\tau, T_w) &= i \rho_s \mu^4 A(T_w) |E_1|^2 E_3 \\
 &\quad \times \exp(-\gamma_b \tau) C(\tau, T_w, \tau)
 \end{aligned}
 \tag{2-3-17}$$

ホールバーニングの周波数や波長は、バーンに於て $\omega_1 = \omega_2$, $k_1 = k_2$ 、プローブに於て ω_3 , k_3 となっている。また、ホールバーニング分光のバーンとプローブのパルス時間配列を次の様に考える。

$$\begin{aligned} E_1^+(t) &= E_1, \quad (0 < t < T_B); \quad 0, \quad (\text{otherwise}). \\ E_3^+(t) &= E_3, \quad (T_P < t); \quad 0, \quad (t < T_P). \end{aligned} \quad (2-3-18)$$

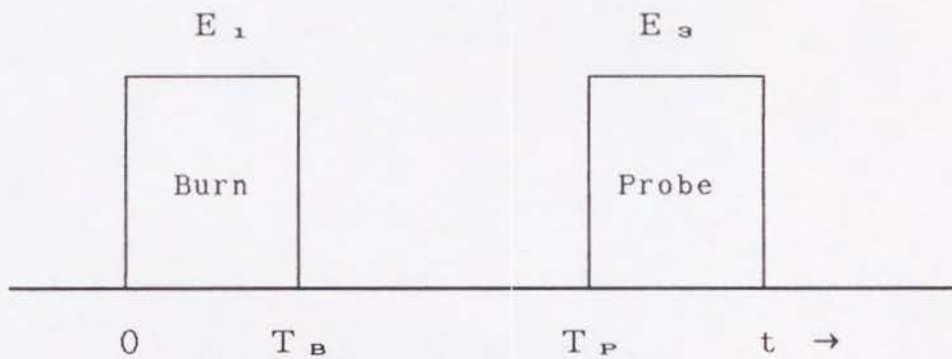


図 7、バーンとプローブのパルス時間配列

(2-3-15)式より、

$$\begin{aligned} \overline{P}_{HB}(t) &= i \rho_s \mu^4 |E_1|^2 E_3 \int_0^{T_B} d\tau_1 \int_{t-T_B-\tau_1}^{t-2\tau_1} d\tau_2 \\ &\times \exp(-\gamma_b \tau_1) A(\tau_2) C(\tau_1, \tau_2, \tau_1) \\ &\times \exp[i(\omega_3 - \omega_1)\tau_1] \end{aligned} \quad (2-3-19)$$

ここで、待ち時間 T_w がパルス幅に比べて非常に長い場合には、 $t-2\tau_1 \sim t-T_B-\tau_1 \sim T_w$ となり、 τ_2 の積分は $\tau_2 = T_w$ の値に置き換えることが出来る。そして、各々のパルス幅が、測定しているホール周波数幅の逆数に比べて十分大きいならば、被積分関数はパルス幅の時間内に十分減

衰するので、 τ_1 の積分範囲を $0 \sim \infty$ にすることが出来る。 $\omega_3 - \omega_1 = \delta$ と置けば、最終的なホールバーニングの分極は次の様になる。

$$P_{HB}(\delta, T_w) = i \rho_s \mu^4 A(T_w) |E_1|^2 E_3 \\ \times \int_0^\infty d\tau \exp(i\delta\tau) \exp(-\gamma_b\tau) C(\tau, T_w, \tau) \quad (2-3-20)$$

(2-3-17)式と比べれば、ホール形は3パルス・フォトンエコー減衰曲線のフーリエ変換になっている。

$$P_{HB}(\delta, T_w) = \int_0^\infty d\tau \exp(i\delta\tau) \overline{P}_{3PB}(\tau, T_w) \quad (2-3-21)$$

2-4. 四点相関関数

アモルファス中の TLS による位相緩和は、全て、「4 点相関関数」または「3 パルス・フォトンエコー減衰関数」 $C(\tau, T_w, \tau)$ に含まれている。(2-3-12)式を見ると、ゲスト色素分子に関するアンサンプル平均がまだ残っているが、色素分子の置かれた環境があまり変わらないならば、これを色素分子 1 個に関する時間平均に置き換えることができる。それをヒストリー平均と呼び、 $\langle \rangle_H$ と書くことにする。ゲストの遷移周波数が、平均周波数を中心に、 $-\Delta\omega_j$ と $+\Delta\omega_j$ の 2 つの値をランダムに変化すると仮定する。ここで、 j は j 番目の TLS からの寄与を表している。すると、フォトンエコーシグナルの減衰は、次のように書ける。

$$C(\tau, T_w, \tau) = \langle \exp \left(i \sum_j^N \Phi_j(\tau, T_w) \right) \rangle_H \quad (2-4-1)$$

ここで、 N は TLS の総数である。関数 $\Phi_j(\tau, T_w)$ は、第一パルスからフォトンエコーシグナルまでの間に本当は戻るべき位相が、 j 番目の TLS の影響を受けてどのくらいずれるかを表したもので、次の様にランダム電信関数 $h(t)$ で表される。 $h(t)$ は $+1$ か -1 の値を時間的にランダムにとる。

$$\Phi_j(\tau, T_w) = \Delta\omega_j \left(\int_0^\tau h(t) dt - \int_{T_w+\tau}^{T_w+2\tau} h(t) dt \right) \quad (2-4-2)$$

第 1 パルスと第 2 パルス、第 3 パルスとシグナルの間に於ける双極子の位相の回転が互いに逆向きであり、第一パルスからシグナルまでの間に、ゲストの遷移周波数が変化すれば、位相が元に戻れなくなるので、それがシグナルの減衰につながる。異なった TLS からの寄与が互いに相関が無いとすれば、

$$C(\tau, T_w, \tau) = \prod_{j=1}^N \langle \exp [i \Phi_j(\tau, T_w)] \rangle_H \quad (2-4-3)$$

$$= \langle \exp [i \Phi_J(\tau, T_w)] \rangle_{H, TLS}^N \quad (2-4-4)$$

$\langle \rangle_{H, TLS}$ はヒストリー平均と TLS に関する平均を表している。これを、指数関数を使って書き表すと、 $\alpha \doteq 1$ のとき、 $\alpha^N = \exp(N \ln \alpha) \doteq \exp(N(\alpha - 1))$ であるから、

$$C(\tau, T_w, \tau) = \exp[-N \langle 1 - \exp [i \Phi_J(\tau, T_w)] \rangle_{H, TLS}] \quad (2-4-5)$$

ヒストリー平均の項は、一般に、待ち時間 T_w に依存しない項 F_1 と依存する項 F_2 に分けられる。

$$\langle 1 - \exp [i \Phi_J(\tau, T_w)] \rangle_H = F_1(\tau) + F_2(\tau, T_w) \quad (2-4-6)$$

$T_w \rightarrow 0$ の極限では右辺第 1 項だけが残し、それは、2 パルスフォトンエコーの位相緩和を与える。第 2 項は、待ち時間 T_w によって変わる「スペクトル拡散」の項で、TLS のゆっくりとした緩和に起因し、2 パルスフォトンエコーには殆ど影響しない。アモルファスでは、TLS の緩和レート R は広く $1/R$ で分布していて、 R の小さな TLS が多く、 $T_w \gg \tau$ の極限では、主にスペクトル拡散の項 F_2 だけが効いてくる。

$\tau \ll T_w$, $1/R$ の極限のもとでは、関数 F_2 は次の様な簡単な考察により求めることが出来る。まず、時間 τ の間には TLS の遷移は起こらないと考えられるので、TLS の遷移の可能な組合せとして、 $t = 0$ に於て励起状態 2 にあり $t = \tau + T_w \doteq T_w$ に於て基底状態 1 にある場合と、その逆の場合、そして、前後で状態が変わらない場合、の合計 4 通りだけを考えれば良い。

最初に TLS が励起状態 2 にあつて 時間 T_w 後に基底状態 1 にある確率 P_{21} と、その逆の場合の確率 P_{12} は、条件付き確率を使って次のように書ける。

$$P_{21} = P(\rho_{22}(0)=1) P(\rho_{11}(T_w) | \rho_{22}(0)=1) \quad (2-4-7a)$$

$$P_{12} = P(\rho_{11}(0)=1) P(\rho_{22}(T_w) | \rho_{11}(0)=1) \quad (2-4-7b)$$

但し、 ρ_{11} と ρ_{22} は基底状態と励起状態のポピュレーションである。
 $P(\rho_{11}(T_w) | \rho_{22}(0)=1)$ は、 $t=0$ で状態 2 にあつた時に $t=T_w$ で状態 1 になる条件付き確率で、 $P(\rho_{22}(T_w) | \rho_{11}(0)=1)$ はその逆の場合の条件付き確率である。また、ポピュレーションの緩和は次の式で表される。

$$\rho_{11}(t) - \rho_{11}^{\circ} = [\rho_{11}(0) - \rho_{11}^{\circ}] \exp(-Rt) \quad (2-4-8a)$$

$$\rho_{22}(t) - \rho_{22}^{\circ} = [\rho_{22}(0) - \rho_{22}^{\circ}] \exp(-Rt) \quad (2-4-8b)$$

ここで、 ρ_{11}° と ρ_{22}° は熱平衡状態に於ける状態 1 と状態 2 のポピュレーションである。この式から、条件付き確率を求めることが出来る。

$$P(\rho_{11}(T_w) | \rho_{22}(0)=1) = \rho_{11}^{\circ} [1 - \exp(-RT_w)] \quad (2-4-9a)$$

$$P(\rho_{22}(T_w) | \rho_{11}(0)=1) = \rho_{22}^{\circ} [1 - \exp(-RT_w)] \quad (2-4-9b)$$

(2-4-7) ~ (2-4-9) 式より、

$$P_{12} = P_{21} = \rho_{11}^{\circ} \rho_{22}^{\circ} [1 - \exp(-RT_w)] = p \quad (2-4-10)$$

$\alpha = -E/kT$ と置けば、

$$p = [e^{\alpha} / (1 + e^{\alpha})^2] [1 - \exp(-RT_w)]$$

$$= [1 / (e^{\alpha/2} + e^{-\alpha/2})^2] [1 - \exp(-RT_w)]$$

$$= \frac{1}{4} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E}{2kT} \right) [1 - \exp(-RT_w)] \quad (2-4-11)$$

熱平衡状態ではどの時間でもこの確率は同じであるから、これを使ってヒストリー平均をすることが出来る。

$$\begin{aligned} & \langle 1 - \exp [i\Phi_J(\tau, T_w)] \rangle_H \\ &= P_{21} [1 - \exp(2i\Delta\omega\tau)] \\ & \quad + P_{12} [1 - \exp(-2i\Delta\omega\tau)] \\ &= -p [\exp(2i\Delta\omega\tau) + \exp(-2i\Delta\omega\tau) - 2] \\ &= \sin^2(\Delta\omega\tau) \operatorname{sech}^2(E/2kT) [1 - \exp(-RT_w)] \quad (2-4-12) \end{aligned}$$

結局、 $\tau \ll T_w$, $1/R$ の時の四点相関関数は次の様に書ける。

$$\begin{aligned} C(\tau, T_w, \tau) &= \exp[-N \langle \sin^2(\Delta\omega(r)\tau) \\ & \quad \times \operatorname{sech}^2(E/2kT) \{1 - \exp(-RT_w)\} \rangle_{\text{TLS}}] \quad (2-4-13) \end{aligned}$$

2-5. TLSに関する平均（アモルファスのフラクタル解釈による）

(2-4-13)式より、4点相関関数を計算するには、さらにTLSに関して平均しなければならない。ここで、 r をTLSとゲスト分子の距離、 E と R をTLSのエネルギー差と緩和レートとすれば、TLSに関する平均は r と E と R について行うことになる。

$$\langle \rangle_{\text{TLS}} = \langle \rangle_{r, E, R} \quad (2-5-1)$$

アモルファスホストの中には、色々な大きさの沢山の穴が開いている。そして、最近、ガラスの中のポリマー・チェーンが、フラクタル構造をしていると言われている[27-31]。アモルファス中のTLSがポリマー・チェーンに付随するものであれば、アモルファス中のTLSもフラクタル状（フラクタル次元 D ）に空間分布していると思われる。すると、ゲスト分子から距離 r の中にあるTLSの数 $N(r)$ は、次のように表される。

$$N(r) = A r^D \quad (2-5-2)$$

ここで、 A は定数である。TLSの r に関する確率分布は、次のようになる。

$$P(r)dr = dN(r)/N = (AD/N) r^{D-1} dr \quad (2-5-3)$$

もしここで、TLSとゲスト分子が双極子-双極子相互作用していると仮定すると、

$$\Delta \omega(r) = \eta / r^3 \quad (2-5-4)$$

となる。ここで、 η は定数である。(2-4-13)式に於いて(2-5-4)式を代入し、(2-5-2)式と(2-5-3)式を使って r に関して平均すると、

$$\begin{aligned} C(\tau, T_w, \tau) \\ = \exp \left[-\tau^{D/3} \int \langle \text{sech}^2(E/2kT) \{1 - \exp(-RT_w)\} \rangle_{E, R} \right] \end{aligned} \quad (2-5-5)$$

となり、ここで、

$$I = \frac{AD}{3} \eta^{D/3} \int_0^\infty (x^{-1})^{1+(D/3)} \sin^2 x \, dx \quad (2-5-6)$$

である。T L S のエネルギーに関する分布がエネルギー E に依らないと仮定すると、(2-5-5)式に於ける E の平均は、次の様に計算できる。但し、 $x = E/2kT$ 。

$$\begin{aligned} \langle \operatorname{sech}^2(E/2kT) \{1 - \exp(-RT_w)\} \rangle_E &\propto \int_0^\infty \operatorname{sech}^2(E/2kT) \, dE \\ &= 2kT \int_0^\infty \operatorname{sech}^2 x \, dx \propto T \end{aligned} \quad (2-5-7)$$

それ故、4点相関関数は、次のように書ける。

$$C(\tau, T_w, \tau) = \exp(-cT\tau^{D/3}) \quad (2-5-8)$$

ここで、 c は定数である。

また、ホール形は、(2-3-21)式より、4点相関関数または3パルス・フォトンエコー減衰関数 $C(\tau, T_w, \tau)$ のフーリエ変換で与えられる。

$$I_H(\omega) \propto \int_{-\infty}^\infty d\tau \exp(i\omega\tau) C(\tau, T_w, \tau) \quad (2-5-9)$$

(2-5-9)式を見れば分かるように、アモルファスホストのフラクタル次元 D が3でないときには、フォトンエコー減衰曲線は単純な指数関数ではなく、ホール形はローレンツ型でない。即ち、フォトンエコー減衰曲線やホール形はアモルファスホストのフラクタル次元 D に依っている。

フォトンエコー減衰曲線が単純な指数関数でないので、減衰時間は遅延時間 τ によって変化する。それ故、誘導フォトンエコーの減衰時間 τ_d を、 $C(\tau_0, T_w, \tau_0) = C(0, T_w, 0)/e$ となるような遅延時間 τ_0 に於ける $C(\tau, T_w, \tau)$ の減衰時間で定義することにする。即ち、

$$\tau_d = \left\{ -C(\tau, T_w, \tau) / \frac{dC(\tau, T_w, \tau)}{d\tau} \right\}_{\tau=\tau_0} \quad (2-5-10)$$

ここで、フラクタル次元 D が 3 の時には、位相緩和時間 T_2 を用いて $\tau_d = T_2/2$ と表せる。ホール幅 Γ_{hole} (FWHM) は、減衰時間 τ_d を用いて次のように書ける。

$$\Gamma_{hole} = \alpha / (\pi \tau_d) \quad (2-5-11)$$

ここで、 α は修正定数で、フラクタル次元 D に依存する。例えば、 $D=3$ の時には $\alpha=1$ 、 $D=2.7$ の時には $\alpha=0.97$ 、 $D=2.4$ の時には $\alpha=0.91$ 、 $D=2.1$ の時には $\alpha=0.83$ (コンピュータによる数値計算) となる。(2-5-8)式と(2-5-10)式より、減衰時間 τ_d の温度依存性は

$$\tau_d \propto T^{-3/D} \quad (2-5-12)$$

となり、(2-5-11)式よりホール幅 Γ_{hole} の温度依存性は次のようになる。

$$\Gamma_{hole} \propto T^{3/D} \quad (2-5-13)$$

(2-5-13)式は、ホール幅 Γ_{hole} の $3/D$ 乗べき温度依存性を示している。図 8 に示した様に、ホール形 $I_{hole}(\omega)$ が本当の共鳴線の形 $I_{hom}(\omega)$ の畳み込み(convolution)になっている為、エコー減衰曲線は $I_{hom}(\omega)$ のフーリエ変換 $f(\tau)$ の積になっている。この事を利用すると、次の様な関係式が成り立つ。

$$(\Gamma_{hole})^{D/3} = (\Gamma_{hom})^{D/3} + (\Gamma_{hom})^{D/3} \quad (2-5-14)$$

これから均一幅 Γ_{hom} (FWHM) を求めると、次の様になる。

$$\Gamma_{hom} = 2^{-3/D} \Gamma_{hole} \quad (2-5-15)$$

$$\begin{array}{ccccc}
 I_{hole}(\omega) & = & I_{hom}(\omega) & * & I_{hom}(\omega) \\
 \updownarrow \text{(Fourier transf.)} & & \updownarrow & \text{(convolution)} & \updownarrow \\
 \exp[-(A \Gamma_{hole} |\tau|)^{D/3}] & = & f(\tau) & \times & f(\tau) \\
 (A : \text{constant}) & & & &
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \therefore f(\tau) &= \exp\left[-\frac{1}{2}(A \Gamma_{hole} |\tau|)^{D/3}\right] \\
 &= \exp[-(A \Gamma_{hom} |\tau|)^{D/3}] \\
 \therefore \Gamma_{hom} &= 2^{-3/D} \Gamma_{hole}
 \end{aligned}$$

図 8、ホール形とエコー減衰曲線の関係

第 3 章 実験及び結果の考察

3-1. 試料

永続的ホールバーニング (PHB) を「波長多重超高密度光メモリー」として応用しようと考えたとき、半導体レーザーの波長領域で使える試料が必要になってくる。さらに、その波長領域の試料であれば、半導体レーザーで簡便に実験できるので好都合である。しかしながら、半導体レーザーを使った有機アモルファス系の PHB については、まだあまり報告されてない。

我々は、効率の良い PHB 媒質 HITC/PVA を見つけた [36-38]。それは、色素 HITC (1,3,3,1',3',3'-hexamethyl-2,2'-indotricarbocyanine iodide) を PVA (polyvinyl alcohol) に分散固溶したもので、半導体レーザーの波長領域 ($\sim 780\text{ nm}$) に吸収を持っている。ここで使用した PVA の重合度は、2000 であった。HITC と PVA を水に溶かし ($\sim 60^\circ\text{C}$)、スライドガラスの上に乗せて数日間乾かして作った。フィルムの厚さは、約 $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。比較のために、ポリマー PVA をモノマー EtOH に変えて実験してみた。重合度の違いから、PVA と EtOH では違ったフラクタル次元が期待できるからである。また、EtOH は PVA の基本構成要素となっているので、重合度以外の違いを避けることが出来る。試料 HITC/EtOH は、HITC の EtOH 溶液を急冷 ($\sim 5\text{ K/s}$) して作った。

図 9 は、 5.4 K に於ける、HITC/PVA と HITC/EtOH の吸収スペクトルである。サンプルの吸光度 (absorbance) を、ホールバーニング分光のバーン波長やフォトンエコーの励起波長に於いて、だいたい 1 とした。図 10 は、同じ温度で波長 788 nm にホールを掘った時の、HITC/PVA の吸光度の変化を表したものである。バーンの強度と時間は、 70 mW/cm^2 、10 分であった。ホールの近くで大きな吸光度の変化があったので、HITC/PVA の永続的ホールバーニングの過程は非光化学的 (non-photochemical) であると思われる。イオン性色素の電荷移動が、この試料の PHB の過程に重要な役割を果たしていると考えている。

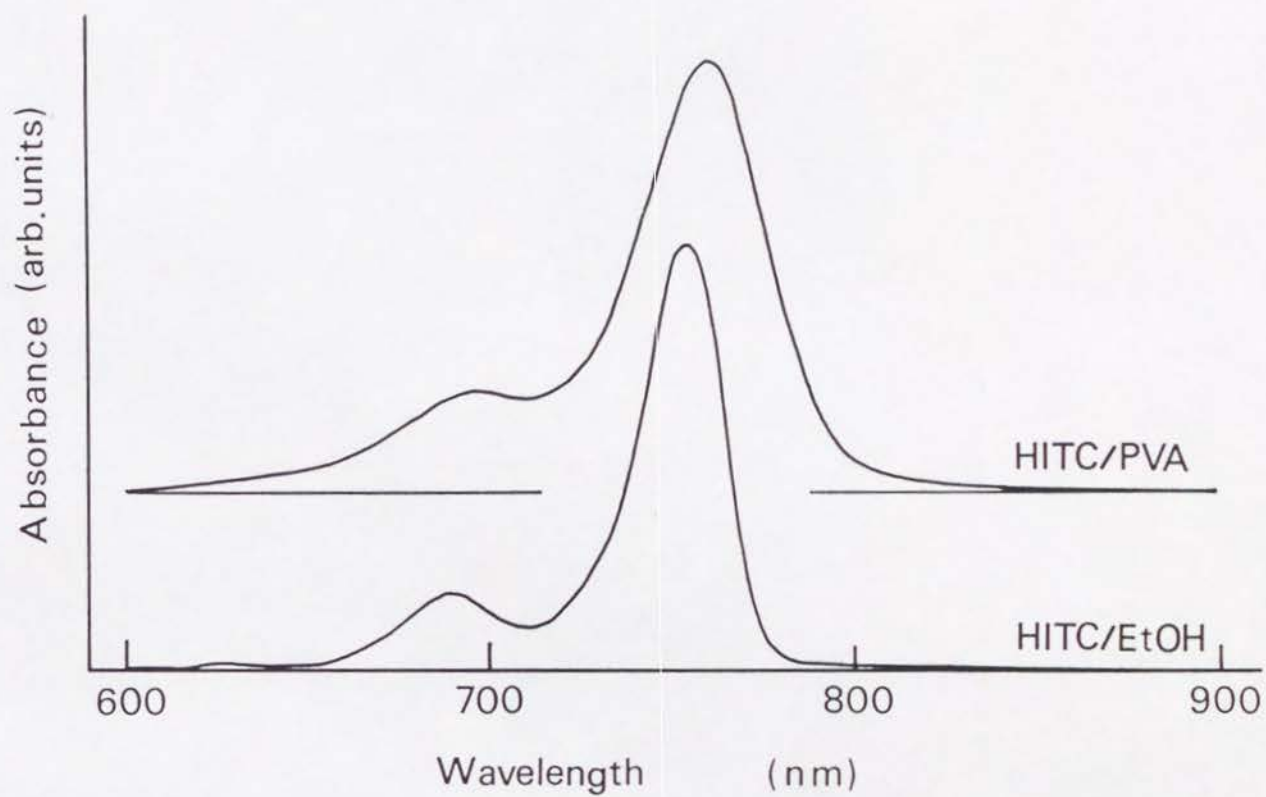


図 9 . H I T C / P V A 及び H I T C / E t O H の 吸 収 ス ペ ク ト ル
($T = 5.4 \text{ K}$) .

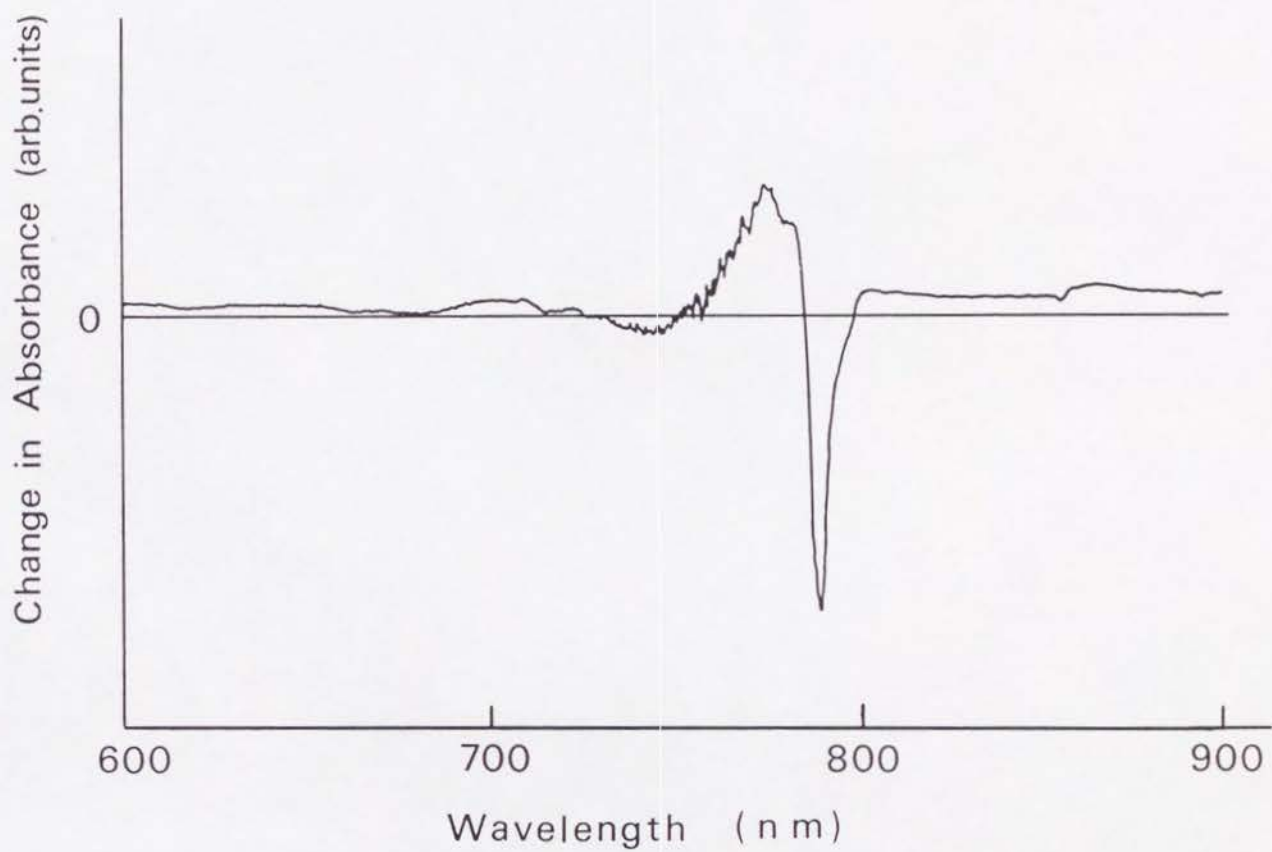


図 10 . 波長 788 nm でホールを掘ったときの、HITC/PVA の吸光度 (Absorbance) の変化の様子 ($T = 5.4 \text{ K}$) 。

3-2. ホール幅の温度変化とフラクタル次元

ホール幅 Γ_{ho1e} を測定するために、我々は、3つの違った方法（ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコー、連続（CW）インコヒーレント光フォトンエコー、ホールバーニング分光）を用いた。

図11に、ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコーの実験配置図を示した。色素レーザー（dye:LDS765 in methanol）をQスイッチNd:YAGレーザーの第二高調波で励起している。色素レーザーの波長、スペクトル幅、パルス幅、ピーク強度、繰り返し周波数は、それぞれ、790 nm、4 nm、6 ns、1 kW、2 Hz である。色素レーザー光を2つに分け、遅延器を通した後、サンプルの所で直径3 mmのスポットになるように、角度をつけてサンプルに照射している。第一ビーム E_1 、第二ビーム E_2 の間の遅延時間 τ を変えて、フォトンエコー減衰曲線を測定した。

この実験でのエコーシグナルは、最初の1発目から立ち上がるもので、パルスの繰り返しによって増加したりはしなかった。このことから、ここで測定しているフォトンエコーシグナルは、レーザーのパルス幅6 nsの時間だけ蓄積された過渡的なポピュレーション・グレーティングから生成されたものである。それ故、ここで測定したホール幅 Γ_{ho1e} は、待ち時間 $T_w \sim 6$ ns後に測定したホール幅であると見なせる。

しかし、長い時間（数分以上）測定していると、PHBによるポピュレーション・グレーティングができてしまうので、それを消すために、遅延時間毎に発光ダイオード（LED）でサンプルを照射した。このLED（HITACHI:HE7601SG）の中心周波数、スペクトル幅、サンプルの所での強度は、それぞれ、780 nm、30 nm、25 mW/cm²であった。それぞれの遅延時間 τ において、まず最初にサンプルをLEDで10秒間照射し、その後、色素レーザー・パルスで30発（15秒間）打った。LEDによる発熱の効果を抑えるために、最後の20発（10秒間）から出てきたフォトンエコー信号だけを、ゲート積分器で取り込んだ。

図12（a）は、HITC/PVAに於ける典型的なフォトンエコー減衰曲線である（ $T = 12.9$ K）。図12（b）は、（a）の減衰曲

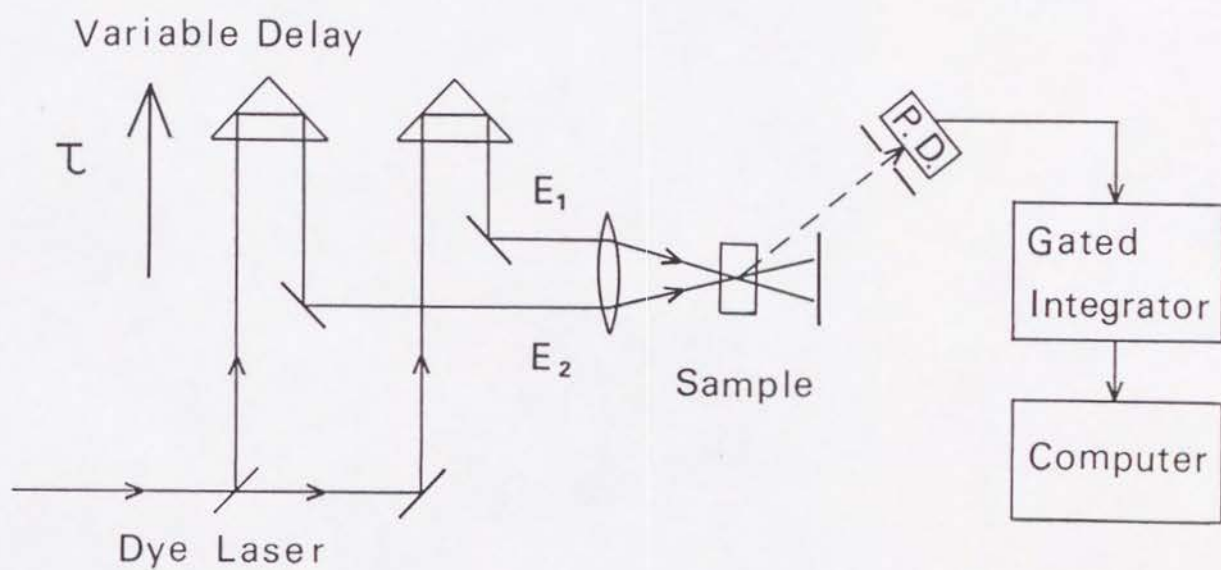


図 1 1 . ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコーの実験配置図。

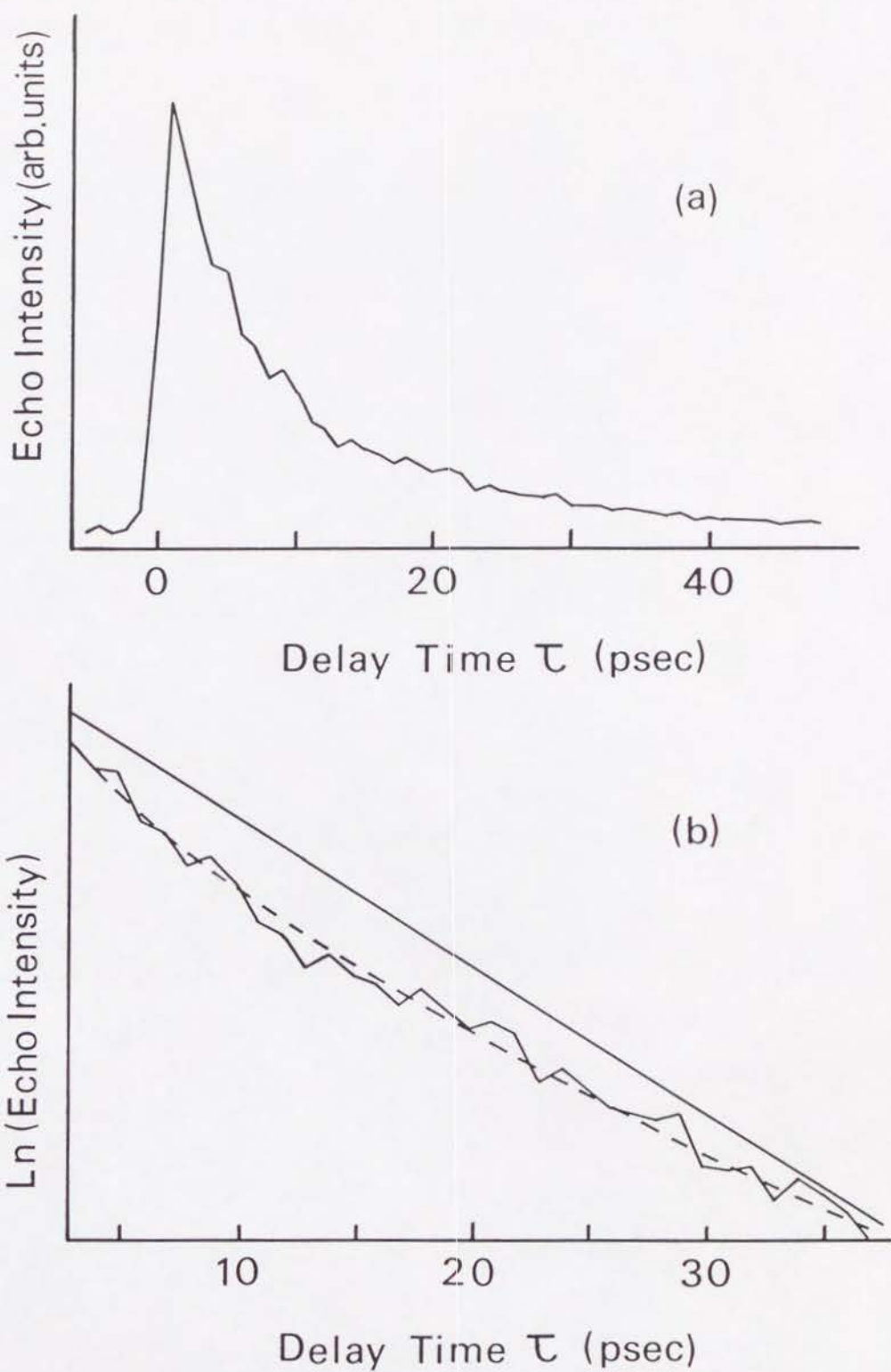


図 1 2 . (a) ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコーによる
 HITC/PVAのエコー減衰曲線 ($T = 12.9 \text{ K}$)。
 (b) 上図 (a) の片対数表示。破線は理論曲線。もし、指数
 関数的減衰ならば、直線 (実線) になるはずである。

線を片対数でプロットしたものであり（折れ線）、破線は、(2-5-8)式とフラクタル次元 $D = 2.1$ から求められた理論曲線 $\exp(-c'\tau^{2.1/3})$ (c' は定数)を表している。もしも、フォトンエコー減衰曲線が単純な指数関数であるならば、直線（実線）になるはずである。

我々は、同じサンプルで、連続 (CW) インコヒーレント光フォトンエコーの実験も試みた（ヘテロダイン検出法、図13）[36,37]。用いたレーザーは、CW多モード半導体レーザー (MITSUBISHI:ML4406) で、半導体レーザーの中心周波数、スペクトル幅は、786 nm、3 nmであった。この実験では、短パルスを得るためにレーザーをモード同期したり光学的に変調をかけたりはしていない。分解能は、スペクトル幅の逆数に等しく、今の場合、700 fs である。各々の遅延時間に於いて、レーザーを照射してから2分間、フォトンエコーシグナルが成長するのを待ってからシグナルを取り込んでいる。ここで測定しているフォトンエコーシグナルは、PHBによるポピュレーション・グレーティングから生成されたものであり、よって、ここで得られたエコー減衰時間 τ_d またはホール幅 Γ_{ho1e} は、このポピュレーション・グレーティングの蓄積時間2分間だけの、スペクトル拡散の影響を受けている。前の遅延時間でのPHBによるポピュレーション・グレーティングを消すために、発光ダイオード (LED) でサンプルを照射している。

また、我々は、単一モード半導体レーザー (HITACHI:HL7801G) を使ったホールバーニング分光の実験も行った。バーン波長は790.7 nmであった。ここでは、半導体レーザーの温度を変えて波長を掃引し、プローブを行っている[37]。

サンプルHITC/PVAを用いて、これらの3つの違った方法により、ホール幅 Γ_{ho1e} の温度依存性を測定した（図14）。ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコー、連続 (CW) インコヒーレント光フォトンエコー、ホールバーニング分光の測定結果を、それぞれ、黒い四角、黒い三角、黒い丸で表した。ここで、フォトンエコー減衰曲線からホール幅 Γ_{ho1e} を求めるときに、(2-5-11)式を使用している。（HITC/PVAのフラクタル次元を $D = 2.1$ と仮定し $\alpha = 0.83$ を代入した。）

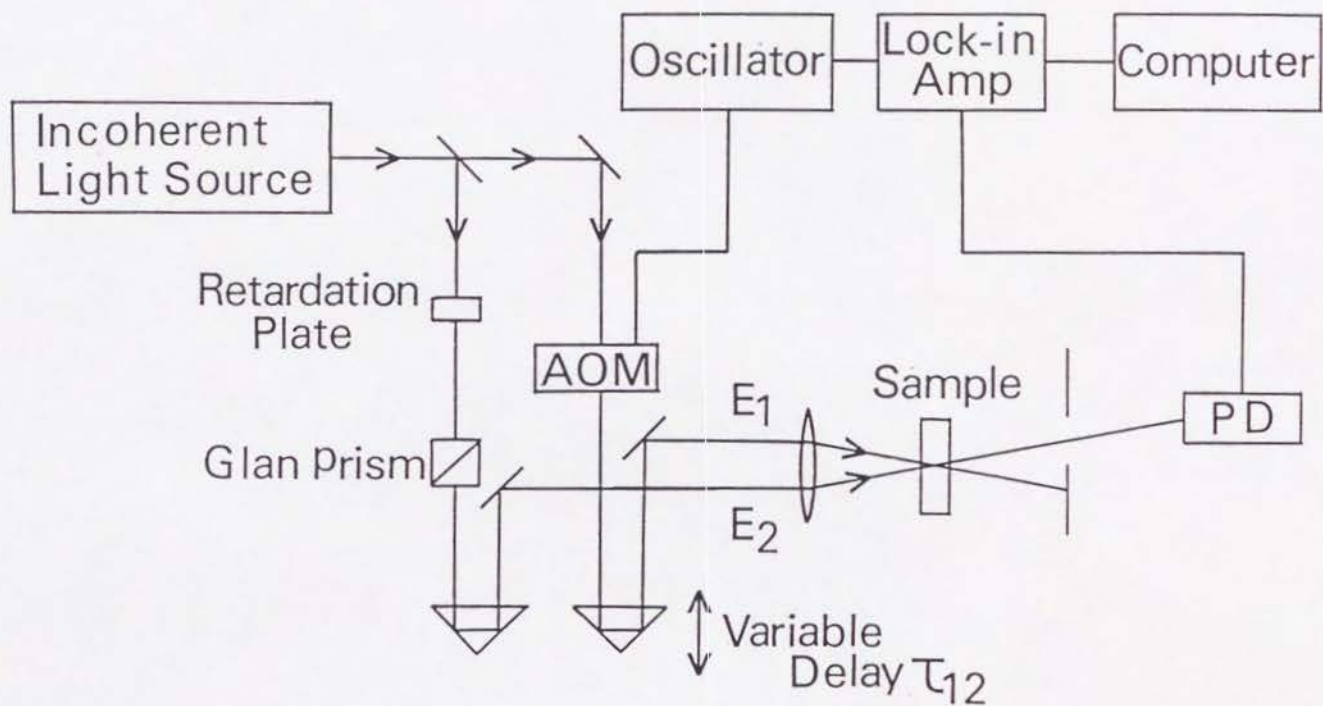


図 1 3 . 連続 (c w) インコヒーレント光フォトンエコーの実験配置図。

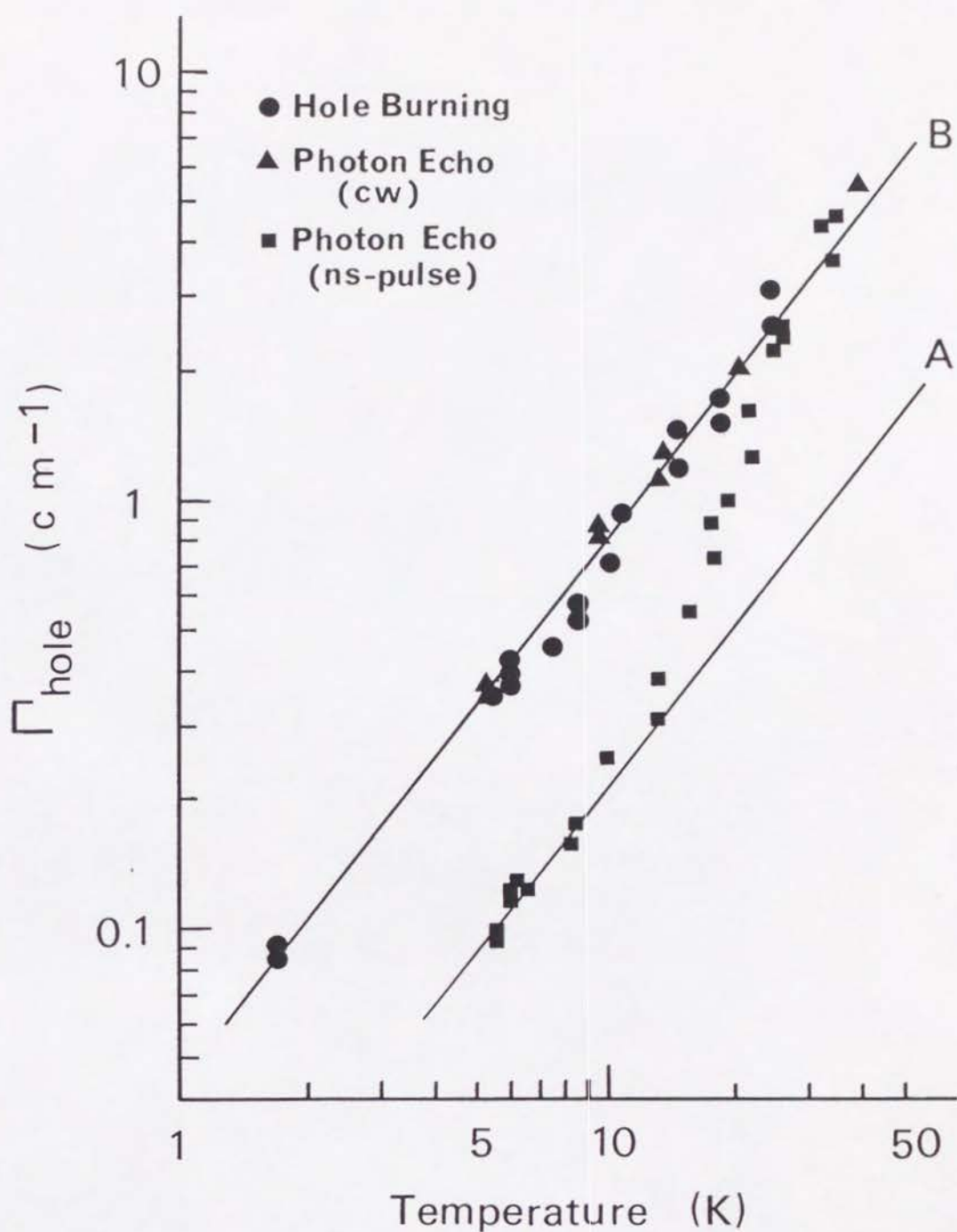


図 1 4 . H I T C / P V A のホール幅 Γ_{hole} の温度依存性。

丸印と三角印は、それぞれ、ホールバーニング分光と連続 (c w) インコヒーレント光フォトンエコーによる測定値 ($T_w = 2 \text{ min}$)。四角印は、ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコーによる測定値 ($T_w = 6 \text{ ns}$)。実線 A, B は共に $T^{1.3}$ 依存性を表す直線。

低温では、3つの全ての方法に於いて、ホール幅 Γ_{hole} が $T^{1.3}$ の温度べき依存性に従っている。直線 A, B は、 $T^{1.3}$ のべき依存性を表している。(2-5-13)式、即ち、 $\Gamma_{\text{hole}} \propto T^{3/D}$ より、フラクタル次元 $D = 2.3$ が得られる。この値は、図 12 のフォトンエコー減衰曲線から得られた $D = 2.1$ に近い値となっている。10 K 以下では、ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコーと、その他の2つの方法で測定されたホール幅 Γ_{hole} に、約3倍の違いがあった。これは、数ナノ秒から数分にかけて、スペクトル拡散が起こっている事を示している。10 K 以下では、全ての方法で、 $T^{1.3}$ のべき依存性を示しているので、ホール幅 Γ_{hole} は、形式的に次のように表わす事が出来ると思われる。

$$\Gamma_{\text{hole}} = C_1 T^{1.3} + C_2 T^{1.3} \quad (3-2-1)$$

ここで、 C_1 and C_2 は定数であり、二つの項は、それぞれ、純粋な位相緩和の項とスペクトル拡散による項を表している。

しかし、高温になってくると、ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコーで測定したホール幅 Γ_{hole} が、温度べき依存性からずれてくる。Greenfield らは、このずれを、ゲストには依らない、ホスト特有のモード「ホスト固有モード」として説明している[25]。図 15 は、ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコーで測定したホール幅 Γ_{hole} と図 14 の直線 A との差 $\Delta \Gamma_{\text{hole}}$ をプロットしたものであり、直線になっていることから、 $\Delta \Gamma_{\text{hole}}$ が次のように表されることが分かる。

$$\Delta \Gamma_{\text{hole}} \propto \exp(-\Delta E/kT) \quad (3-2-2)$$

ここで、 $\Delta E = 58 \text{ cm}^{-1}$ である。一方、ラマン散乱の実験から、PVA のフラクトンモードが約 30 cm^{-1} から約 100 cm^{-1} に分布している事が分かっている[39]。 ΔE の値が、この領域のほぼ中央にあることから、この「ホスト固有モード」は、高温で活性化される、アモルファスホストの「フラクトン」モードであると考えられる。

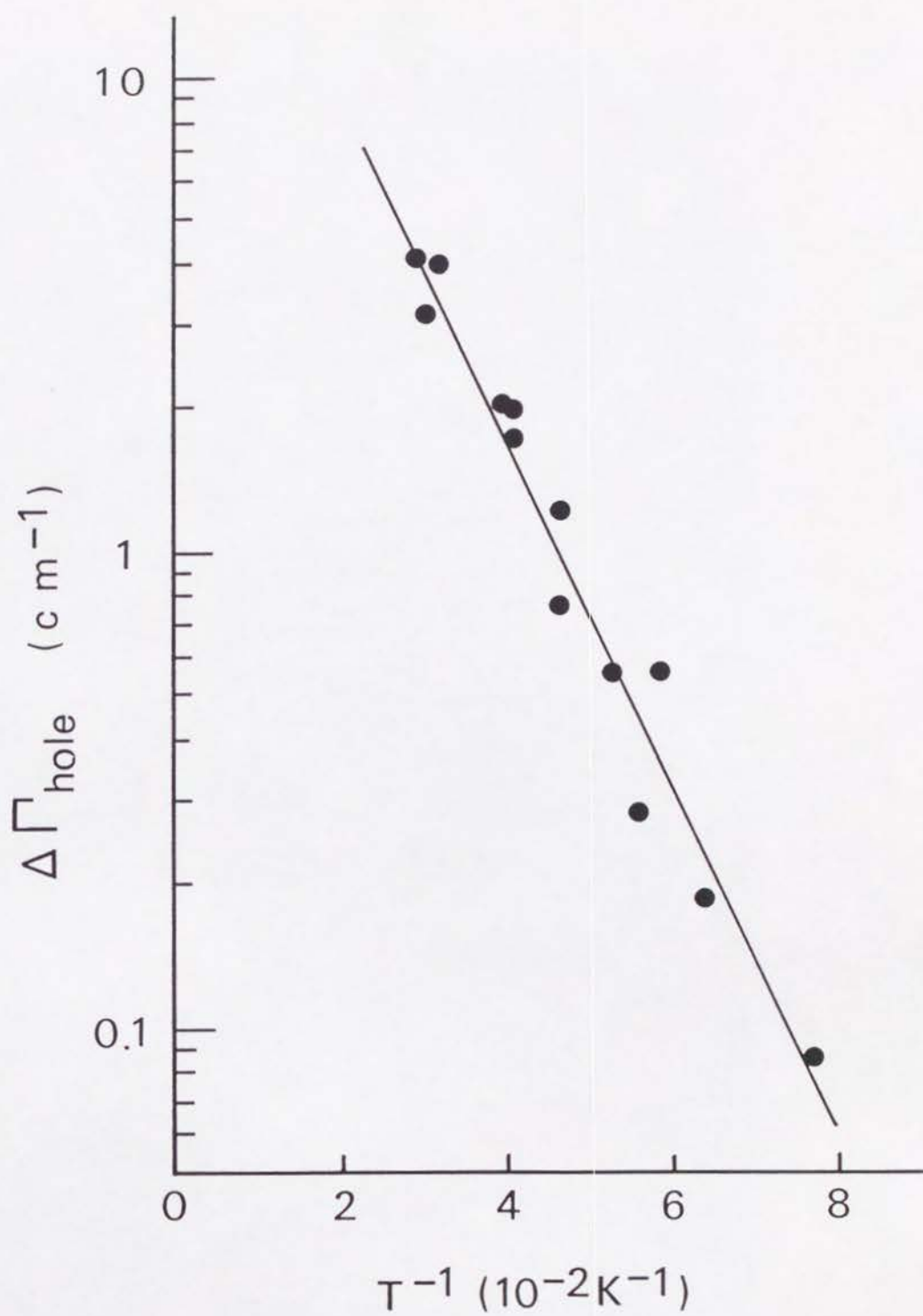


図15. HITC/PVAに於ける $\Delta\Gamma_{\text{hole}}$ の温度依存性。

3-3. ホール形の時間的変化とフラクタル次元

アモルファス系には、色々な時間帯の様々な種類の力学的な配向変化過程が存在している。それ故、ホール形の時間的変化を観測することは、アモルファスの中でどの様な力学的変化が起こっているかを知る上で、非常に重要なことである。

ホール生成直後の、非常に短い待ち時間 T_w に於けるホール形の観測は、普通の色素レーザーではなかなか困難である。しかし、単一モード半導体レーザーの波長は、注入電流を変えることによって、簡単に速く掃引する事が出来る。我々は、この半導体レーザーの電流掃引法によって、ホールを掘ってから約 10 msec 以降のホール形を観測することに成功した [38]。

図 16 は、その実験配置図である。パルサー (Pulser) から出たパルスによってファンクション・ジェネレーター (Func. Gene.) をトリガーし、半導体レーザー (MITSUBISHI: ML4402、波長: 773 nm) の注入電流を掃引している。それと同時に音響光学変調素子 (acousto-optic modulator (AOM)) をトリガーして、半導体レーザーのビームを切り出している。試料を透過してきた光と参照光を、2つのフォトダイオード PD1, PD2 で検出し、その差をコンピューターに取り込んでいる。ファブリペロ (Fabry-Perot) 干渉計 (FPI) で、波長の掃引幅を調べている。図 17 は、この実験のタイム・チャートであり、バーンとプローブに於ける半導体レーザーへの注入電流とレーザーの波長の時間変化を示している。バーンとプローブの時間は、それぞれ、10 ms、15 ms であり、強度は、それぞれ、 $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $15 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。プローブの波長は、15 msec の間に 1 cm^{-1} 掃引している。

図 18 と図 19 は、それぞれ、1.6 K に於けるホール幅 Γ_{HOL} とホールの深さの時間変化を示したものである。図中の黒丸と白丸は、それぞれ、HITC/PVA と HITC/EtOH の実験結果を表している。15 msec から 3000 sec にかけて、両方の試料は共に、ホール幅 Γ_{HOL} は余り変化していないが、ホールの深さは $\log T_w$ に従ってかなり減少している。それ故、我々は、スペクトル拡散を起こす緩和過

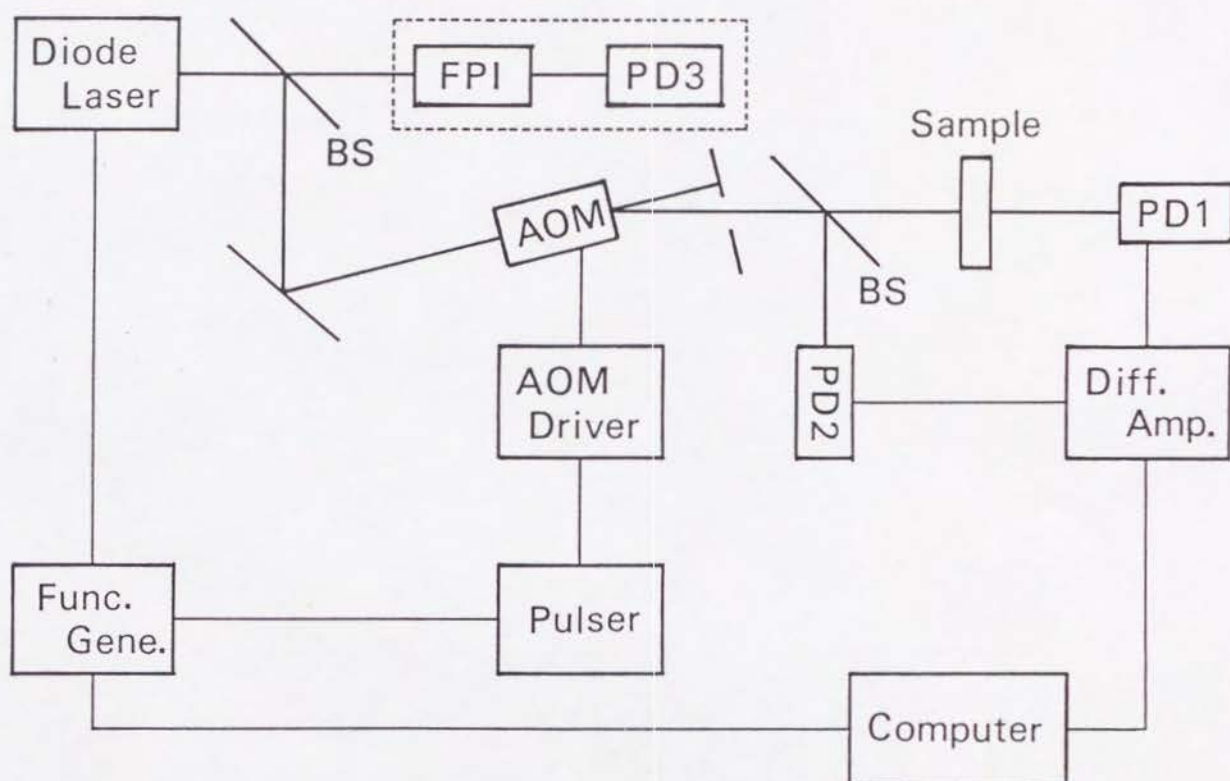


図 1 6 . 半 導 体 レ ー ザ ー 電 流 掃 引 法 に 於 け る 実 験 配 置 図。

(A O M : 音 響 光 学 変 調 素 子 、 F P I : Fabry-Perot 干 渉 計)

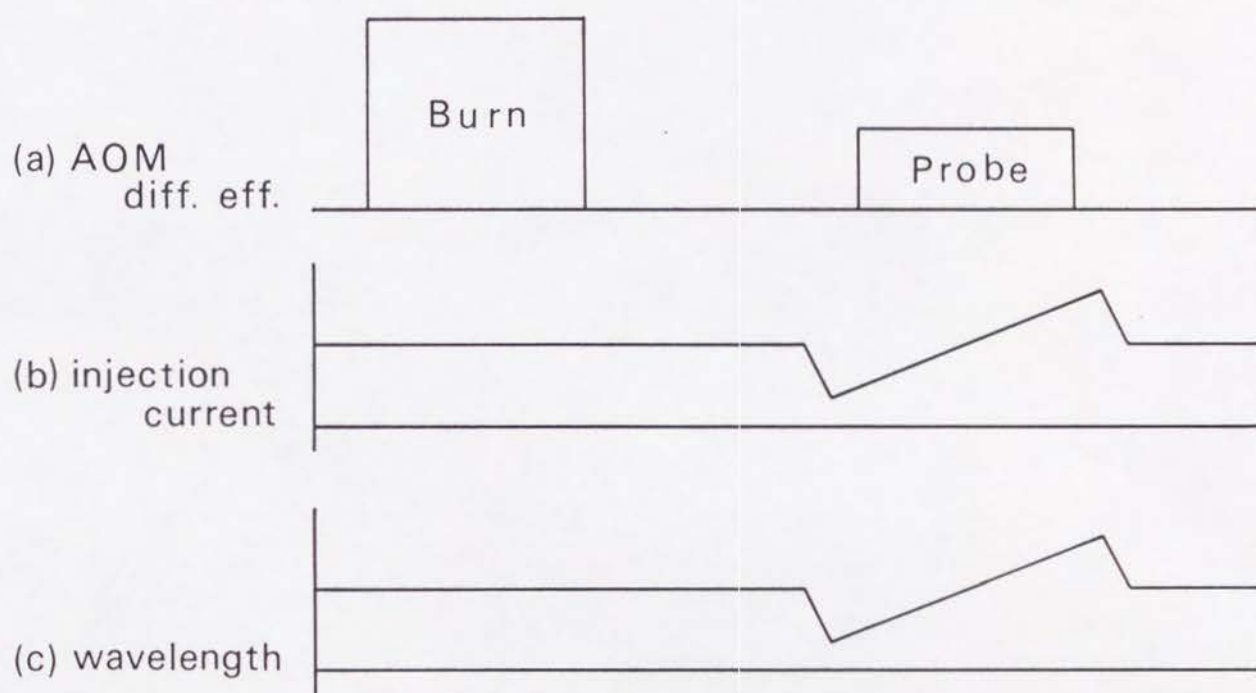


図 1 7 . 半 導 体 レーザー電流掃引法に於ける、A O M の回折効率、並びに、
半 導 体 レーザーへの注入電流とその波長の時間変化の様子。

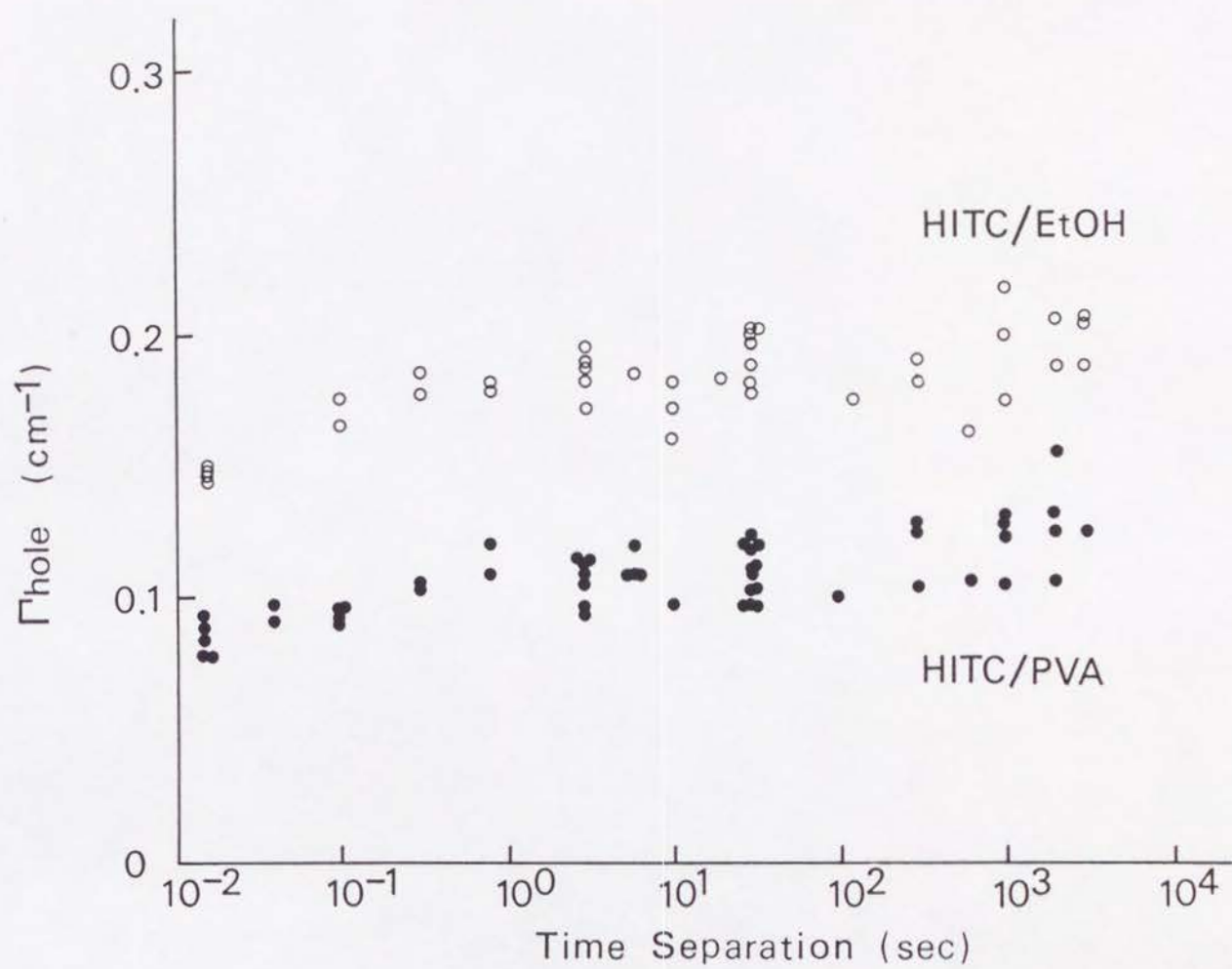


図 18 . ホール幅 Γ_{hole} の T_w 依存性。

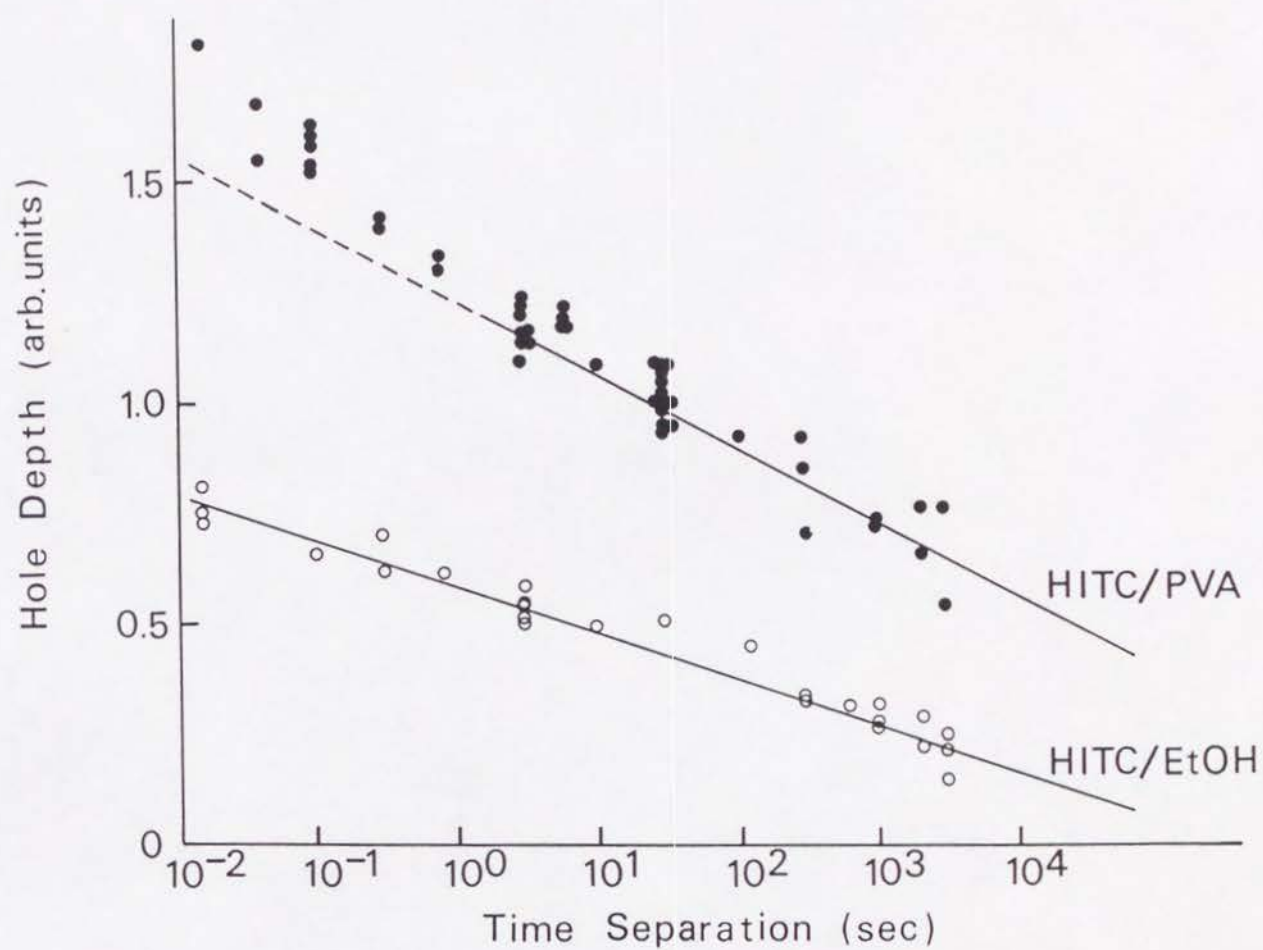


図 19 . ホールの深さの T_w 依存性。

程が、ホールの埋め戻しを起こす緩和過程とは違っていると考えている。H I T C / P V A のホールの深さの時間変化に於いて、短い待ち時間の所で $\log T_w$ 依存性から少しずれているが、これは、H I T C の三重項状態の寿命で減衰する、過渡的なホールによるものであると考えている。Littau らは、E t O H をホストにして (ゲスト: cresyl violet)、ホールを掘ってから 20 秒位後の所でのホール幅 Γ_{ho1e} の急激な増加を報告しているが [23]、我々の H I T C / E t O H に於ける実験では、観測されなかった。

図 20 の実線は、バーン後 15 msec に於けるホール形 (1.6 K) である。破線は理論曲線で、それは、(2-5-8)式と(2-5-9)式から次のように書き表せる。

$$I_H(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp(i\omega\tau) \exp(-cT\tau^{D/3}) \quad (3-3-1)$$

数値計算により、フラクタル次元の最適な値を求めると、H I T C / P V A に対して $D = 2.1$ 、H I T C / E t O H に対して $D = 2.7$ であった。

H I T C / E t O H の光学的に透明なサンプルを極低温で作ることは、冷却の際に収縮して細かい割れ目が入ってしまうために非常に難しい。それ故、H I T C / E t O H のフォトンエコーの実験は行えなかったが、ホールバーニング分光によって、ホール幅 Γ_{ho1e} の温度依存性を測定した。その結果が、図 21 である。実線は、(2-5-13)式と先に得られた H I T C / E t O H のフラクタル次元 $D = 2.7$ から予想される、 $T^{1.1}$ の温度ベキ依存性を表している。温度 5 K 位から $T^{1.1}$ の温度ベキ依存性からずれてくるのは、分子の束縛がモノマーガラスでは比較的緩く、フラクトンモードを励起する活性化エネルギーが低いためであると考えられる。

ここで行った全ての実験から、フラクタル次元 D は、H I T C / P V A に対しては $D = 2.1 \sim 2.3$ 、H I T C / E t O H に対しては $D = 2.7$ となった。さらに興味深いことに、図 9 を見ると、H I T C

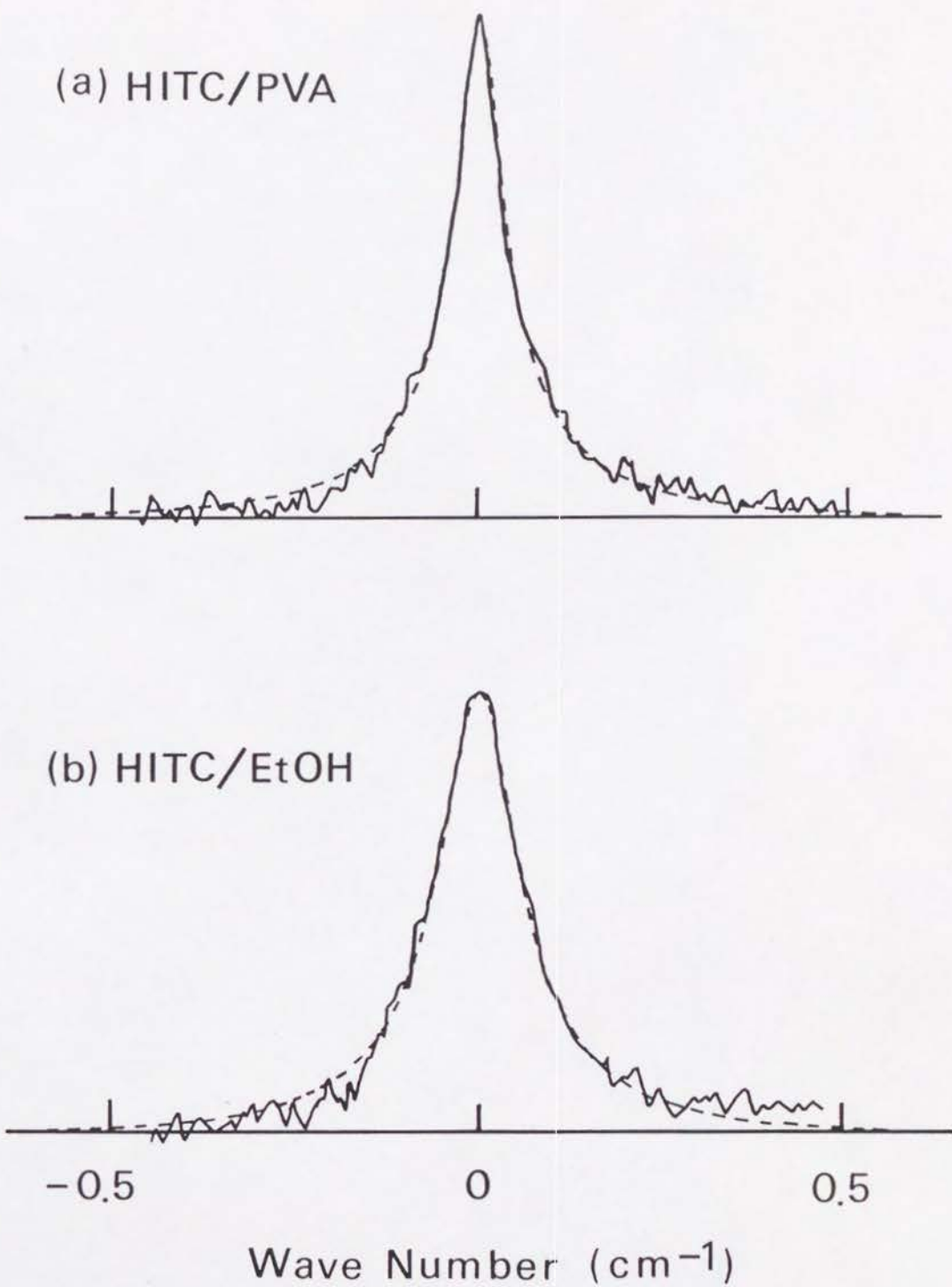


図 20. HITC/PVA と HITC/EtOH に於けるホール形の違い。
($T_w = 15 \text{ ms}$)

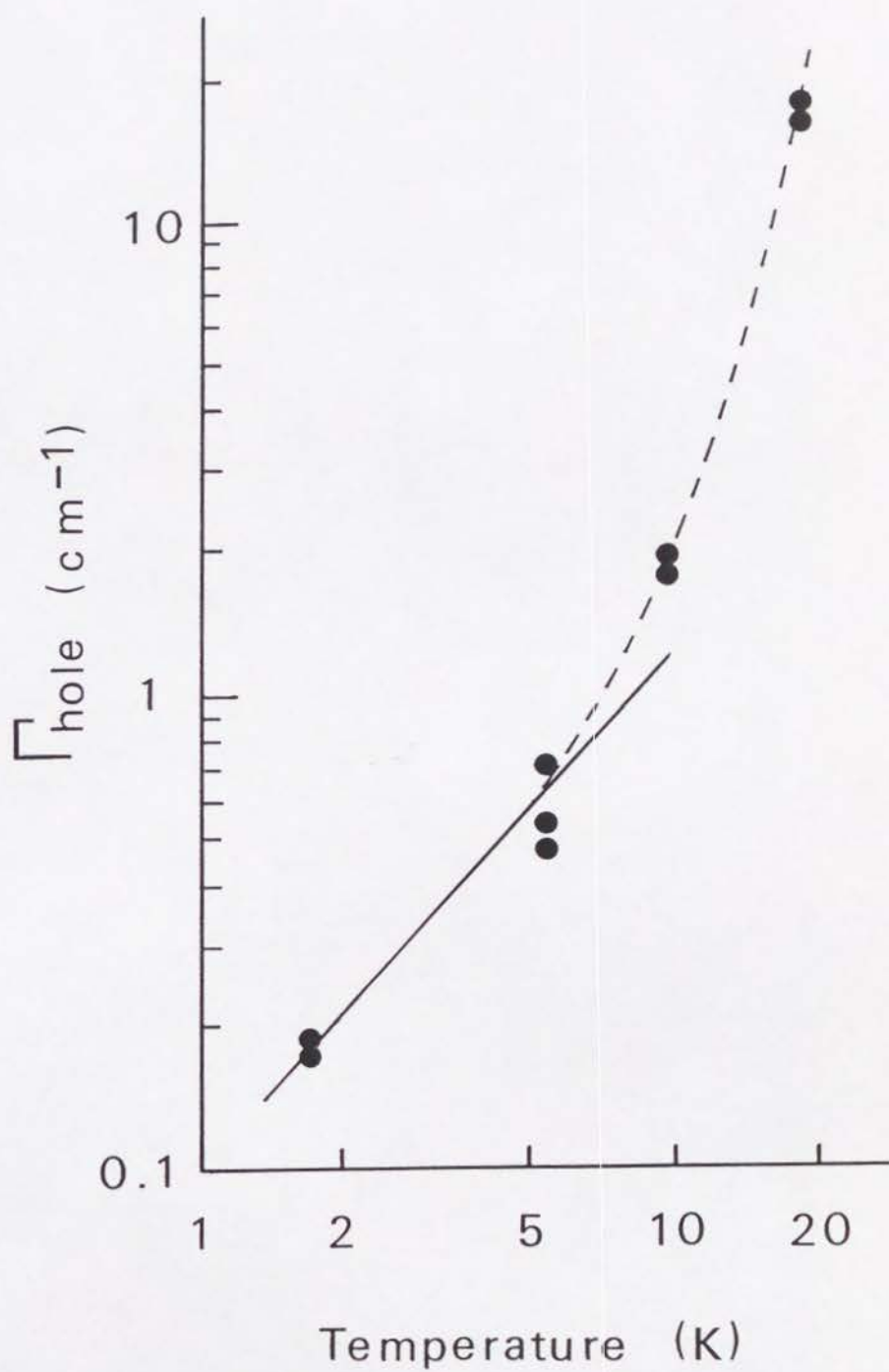
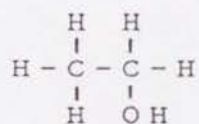


図21. HITC/EtOHに於ける、ホール幅の温度依存性。
($T_w = 2 \text{ min}$)

／PVAの不均一幅はHITC／EtOHのそれよりも大きい、それにも関わらず、図18を見ると、HITC／PVAのホール幅 Γ_{hol} はHITC／EtOHのそれより小さくなっている、不均一幅と均一幅の大小の関係が逆になっている。これらの事は、ポリマーガラスとモノマーガラスの構造を考えると良く分かる。HITC／PVAでは、ゲスト分子HITCがPVAポリマーの長い鎖によって囲まれていて、沢山の色々な大きさの穴が開いている。その為、フラクタル次元が小さくなっていると思われる($D=2.1\sim 2.3$)。一方、HITC／EtOHでは、小さなEtOHモノマー分子に囲まれていて、小さなサイズの穴が分布している。その為、フラクタル次元が大きく($D=2.7$) 3に近いのだと思う(図22を参照)。また、不均一性は、HITC／EtOHの方が小さく、図9の吸収スペクトルを見ても、HITC／EtOHの方が不均一幅が小さくなっている。ホール幅 Γ_{hol} に関して、HITC／PVAの方が小さいのは、PVAポリマーガラスの方が、EtOHモノマーガラスよりも、ポリマー・チェーンが絡み合っていて動きにくく、力学的に安定であるからだと思う。

monomeric ethanol glass

$D=2.7$



polymeric PVA glass

$D=2.1 \sim 2.3$

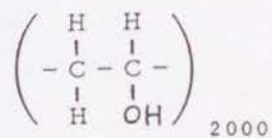


図 2 2 . モノマー・E t O H ガラスとポリマー・P V A ガラスの
ゲストを取り巻くホストの構造の違い。

3-4. 永続的ホールバーニングの光メモリーへの応用

永続的ホールバーニングを「波長多重超高密度光メモリー」として将来応用しようと考えたとき、読み出しの際にどのくらいホールを壊さないでおけるか、という事が重要な問題となってくる。そこで、ホールを掘ってから何回くらいまで読み出しが可能か、試してみた。図23は、半導体レーザー（HITACHI:HL7801G）の電流掃引法によって、温度5.4 KのHITC/PVAに掘ったホールを、多数回読み出してみた結果である。パルス波長は、790 nm、読み出し強度は、前節（3-3）の1.6 Kの実験の時と比べて1/40にしてある。予想外に良いS/N比で、1000回以上ものプローブができた[38]。これくらいの非破壊性があれば、十分実用に耐えうると考えられる。

さらに、我々は、HITC/PVAに掘ったホールが、LED（HITACHI:HE7601SG）の照射によって、時間的に、どの様に消去されていくか、観測してみた[38]（図24）。照射強度は25 mW/cm²であった。また、ホールを消去した後でも、最初とほぼ同じ効率でホールが掘れることを確認した。

最後に、波長可変半導体レーザーを使って、HITC/PVAの中に、ASCIIコードで"PHB"と描いてみた。（図25）

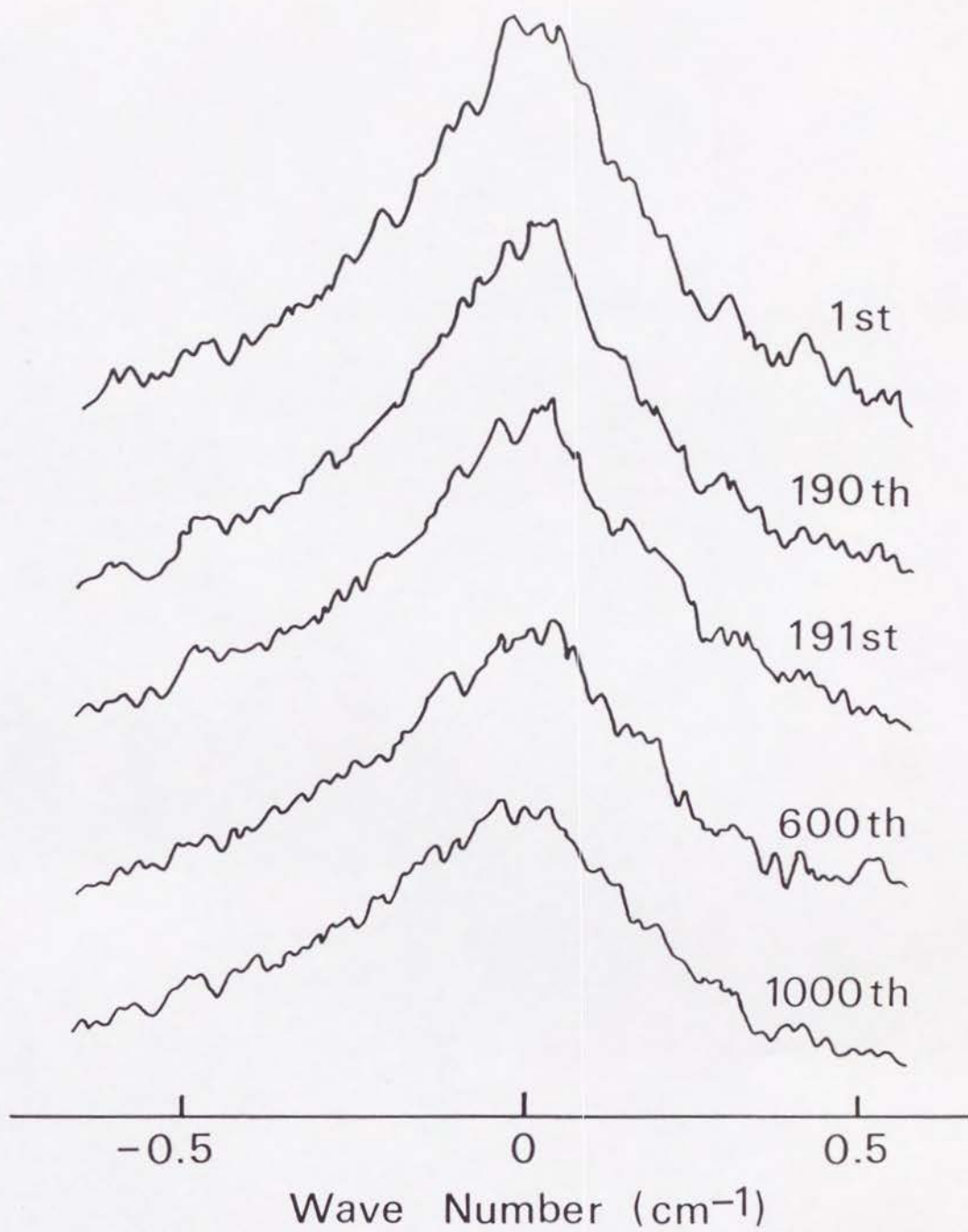


図 2 3 . 単一ホール の 多重 回 読 み 出 し 。

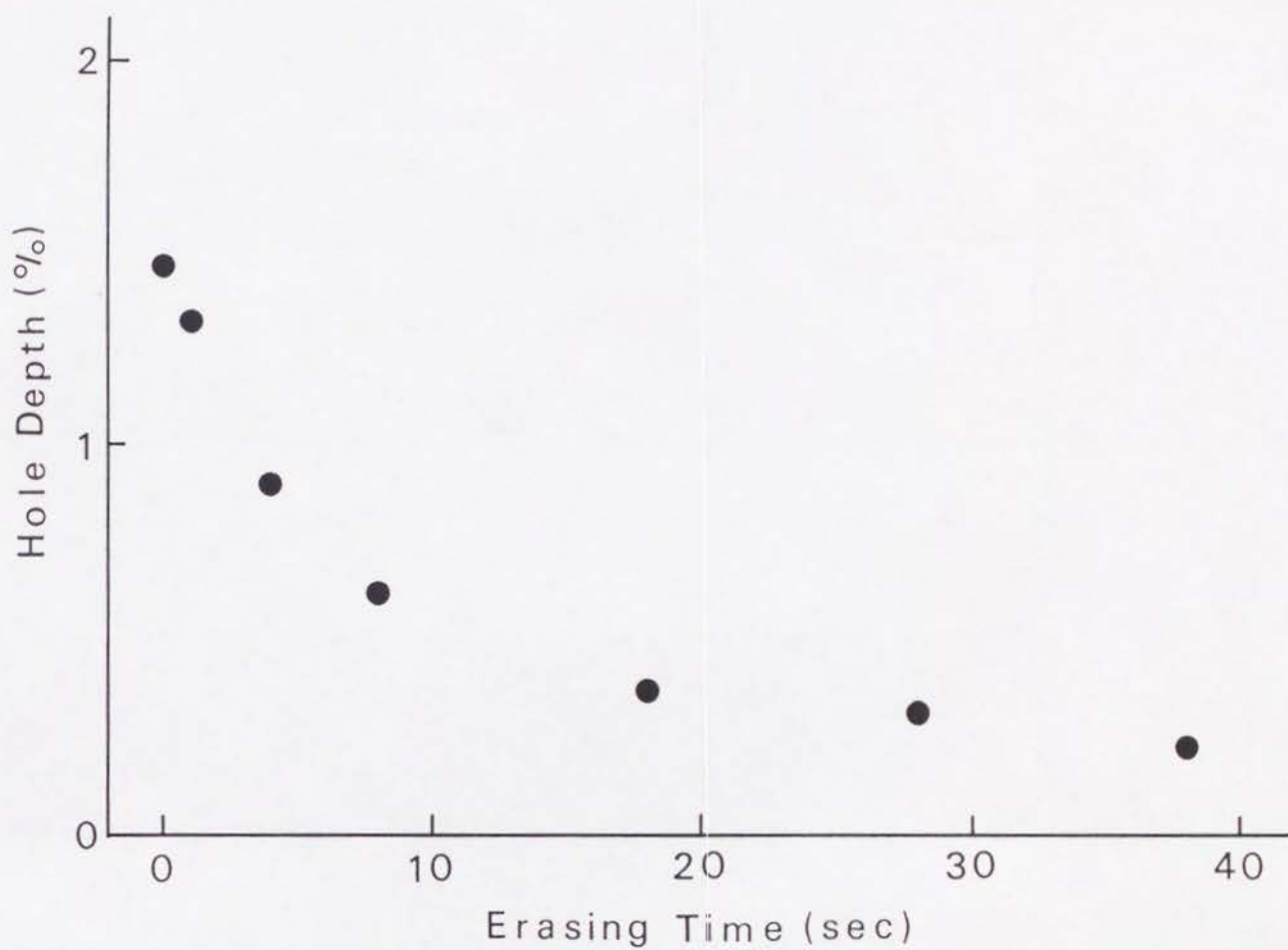


図 2 4 . L E D 照 射 に よ る ホ ー ル の 深 さ の 時 間 的 減 衰 の 様 子 。

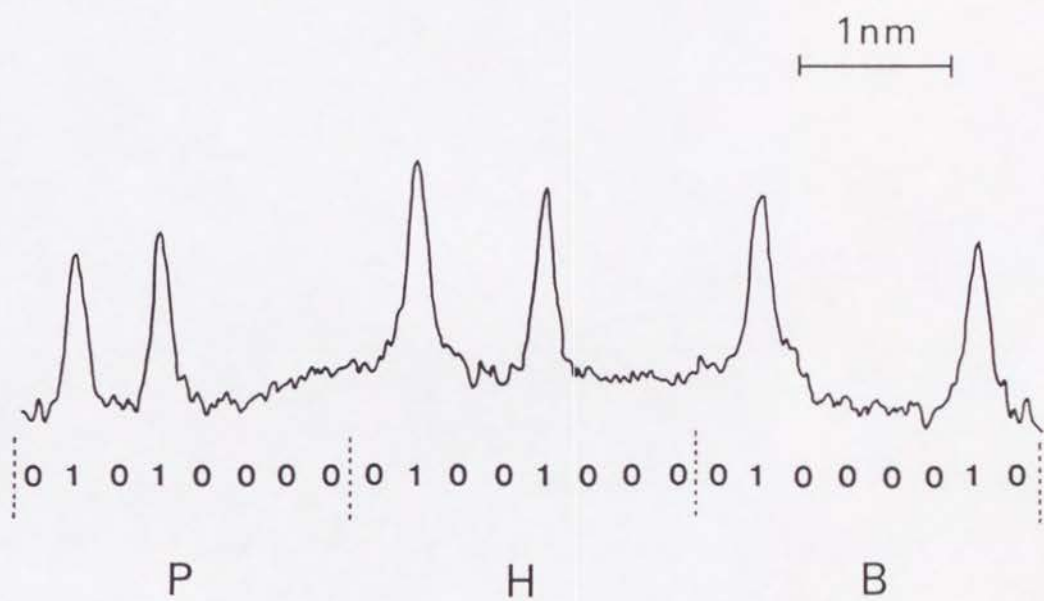


図 25. ASCIIコードによる”PHB”3文字の読み出し信号。

第 4 章 結 論

本論文によって得られた結論は次の通りである。

(1) 単純な指数関数では表せないフォトンエコー減衰曲線と、並びに、単純なローレンツ型では表せないホール形を、ポリマーガラス中の色素分子、H I T C / P V A を用いて観測した。また、比較のために、ホストをモノマーガラス E t O H に変えて実験を行い、2つのサンプルに於けるホール形が明かに異なっていることを観測した。

(2) この現象を理論的に考察し、次の事を導いた。
アモルファスホスト中の T L S が、フラクタル状に空間分布していると仮定すると、ホストのフラクタル次元が3でないときには、3パルス・フォトンエコーの減衰曲線関数が単純な指数関数でなく $\exp(-cT\tau^{D/3})$ (D : フラクタル次元) の形になる。そしてそのフーリエ変換で表せるホール形も、単純なローレンツ型ではなく、フラクタル次元 D に依存する。また、ホール幅 $\Gamma_{hol.}$ (FWHM) の温度依存性も求めることができ、 $\Gamma_{hol.} \propto T^{3/D}$ となる。

(3) 上の理論と、実験で測定したフォトンエコー減衰曲線とホール形から、フラクタル次元を導き出し、H I T C / P V A では $D = 2.1 \sim 2.3$ 、H I T C / E t O H では $D = 2.7$ で、3に近い値となった。この値は、温度依存性も良く説明していて、H I T C / P V A では $T^{1.3}$ 、H I T C / E t O H では $T^{1.1}$ となっていた。

(4) 試料 H I T C / P V A は、P V A ガラスが長いポリマーチェーンでできていて (重合度 = 2000)、色々な大きさの穴がたくさん空いている。また、H I T C / E t O H では、E t O H がモノマーなので、比較的小さい穴が分布している。この様なポリマーガラスとモノマーガラスの構造の違いによって、2つのサンプルのフラクタル次元や均一幅と不均一幅の大小関係の逆転を定性的に説明することが出来る。

(5) 3つの違った方法 (ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコー、連続 (C W) インコヒーレント光フォトンエコー、ホールバーニング分光) によって、H I T C / P V A のホール生成後の時間依存性

を測定し、低温で、数ナノ秒から数分にかけて、スペクトル拡散による約3倍のホール幅の変化を観測した。高温では、ナノ秒パルス・インコヒーレント光フォトンエコーから測定したホール幅 Γ_{ho1} が、温度ベキ依存性からずれてくる。その励起エネルギー ΔE は、 58 cm^{-1} で、フラクトンモードの分布している領域（約 30 cm^{-1} ～約 100 cm^{-1} ）のほぼ中心に位置している。それ故、「フラクトン」モードの活性化が、高温でのずれの原因であると考えた。

(6) 将来、PHBを「波長多重超高密度光メモリー」として応用しようと考えたときに、一度生成した永続的ホールが何回位までの読み出しに耐えうるか、という情報は重要であるが、1000回まで良いS/N比で読み出せることが分かった。そして、一度書き込んだホールも、LEDの照射によって消去でき、且つ、そこにまた同じ効率で書き込めることを、実験によって確かめた。

参考文献

1. See, for example, *Amorphous Solids, Low Temperature Properties*, edited by W. A. Phillips (Springer, New York, 1981).
2. J. M. Hayes, R. Jankowiak, and G. J. Small, in *Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications*, edited by W. E. Moerner (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1988), pp.153-202.
3. P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. M. Varma, *Philos. Mag.* 25, 1 (1972).
4. W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* 7, 351 (1972).
5. B. M. Kharlamov, R. I. Personov, and L. A. Bykovskaya, *Opt. Commun.* 12, 191 (1974).
6. A. A. Gorokhovskii, R. K. Kaarli, and L. A. Rebane, *JETP Lett.* 20, 216 (1974).
7. J. M. Hayes and G. J. Small, *Chem. Phys.* 27, 151 (1978).
8. G. J. Small, in *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems*, edited by V. M. Agranovich and R. M. Hochstrasser (North-Holland, Amsterdam 1983), pp. 515-554.
9. T. L. Reinecke, *Solid State Commun.* 32, 1103 (1979).
10. S. K. Lyo and R. Orbach, *Phys. Rev. B* 22, 4223 (1980).
11. S. K. Lyo, *Phys. Rev. Lett.* 48, 688 (1982).
12. P. Reineker and H. Morawitz, *Chem. Phys. Lett.* 86, 359 (1982).
13. P. Reineker, H. Morawitz, and K. Kassner, *Phys. Rev. B* 29, 4546 (1984).
14. B. Jackson and R. Silbey, *Chem. Phys. Lett.* 99, 331 (1983).
15. N. A. Kurnit, I. D. Abella, and S. R. Hartmann, *Phys. Rev. Lett.* 13, 567 (1964).

16. W. H. Hesselink and D. A. Wiersma, Phys. Rev. Lett. 43, 1991 (1979).
17. S. Asaka, H. Nakatsuka, M. Fujiwara, and M. Matsuoka, Phys. Rev. A 29, 2286 (1984).
18. N. Morita and T. Yajima, Phys. Rev. A 30, 2525 (1984).
19. S. Asaka, H. Nakatsuka, M. Fujiwara and M. Matsuoka, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 2007 (1987).
20. M. Berg, C. A. Walsh, L. R. Narasimhan, K. A. Littau, and M. D. Fayer, J. Chem. Phys. 88, 1564 (1988).
21. Y. S. Bai and M. D. Fayer, Chem. Phys. 128, 135 (1988).
22. Y. S. Bai and M. D. Fayer, Phys. Rev. B 39, 11066 (1989).
23. K. A. Littau, Y. S. Bai, and M. D. Fayer, Chem. Phys. Lett. 159, 1 (1989).
24. D. W. Pack and M. D. Fayer, Chem. Phys. Lett. 168, 371 (1990).
25. S. R. Greenfield, Y. S. Bai, and M. D. Fayer, Chem. Phys. Lett. 170, 133 (1990).
26. マンデルブロ著、広中平祐監訳、「フラクタル幾何学」、日経サイエンス社、1985 (B.B.Mandelbrot, The Fractal Geometry of Nature, Freeman, San Francisco, 1982)
27. J. P. Allen, J. T. Colvin, D. G. Stinson, C. P. Flynn, and H. J. Stapleton, Biophys. J. 38, 299 (1982).
28. P. G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics (Cornell University Press, Ithaca and London 1979)
29. 高安秀樹著、「フラクタル」、朝倉書店。
30. 高安秀樹編、「フラクタル科学」、朝倉書店。
31. S. Alexander and R. Orbach, J. Phys. (Paris) Lett. 43, L-625 (1982).
32. S. K. Lyo and R. Orbach, Phys. Rev. B 29, 2300 (1984).
33. 例えば、J.J. Sakurai著、San Fu Tuan編、桜井明夫訳、「現代の量子力学」(上)(下)、吉岡書店。

- 34. S. Mukamel, Phys. Rev. A 28, 3480 (1983);
S. Mukamel and R. F. Loring, Opt. Soc. Am. B 3, 595 (1986).
- 35. See, for example, M. D. Levenson, Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy (Academic, New York, 1982).
- 36. H. Nakatsuka, Y. Matsumoto, K. Inouye, and R. Yano, Opt. Lett. 633 (1989).
- 37. H. Nakatsuka, K. Inouye, S. Uemura, T. Mishina, and R. Yano, Jpn. J. Appl. Phys. 28, Suppl. 28-3, 261 (1989).
- 38. H. Nakatsuka, K. Inouye, S. Uemura, and R. Yano, Chem. Phys. Lett. 171, 245 (1990).
- 39. S. Saikan, T. Kishida, Y. Kanematsu, H. Aota, A. Harada, and M. Kamachi, Chem. Phys. Lett. 166, 358 (1990).

謝 辞

本研究全般にわたる助言とご指導をしてくださいました藪崎努先生に感謝致します。

筑波大学の中塚宏樹先生には、本研究の細部にわたるところまで直接ご指導して頂きました。まことに感謝致します。

中塚研究室の大学院生の方々（Kazi Monowar Abedin君，岡田政志君）には、本研究の遂行におきまして数多くのご協力、助言をして頂きました。感謝致します。